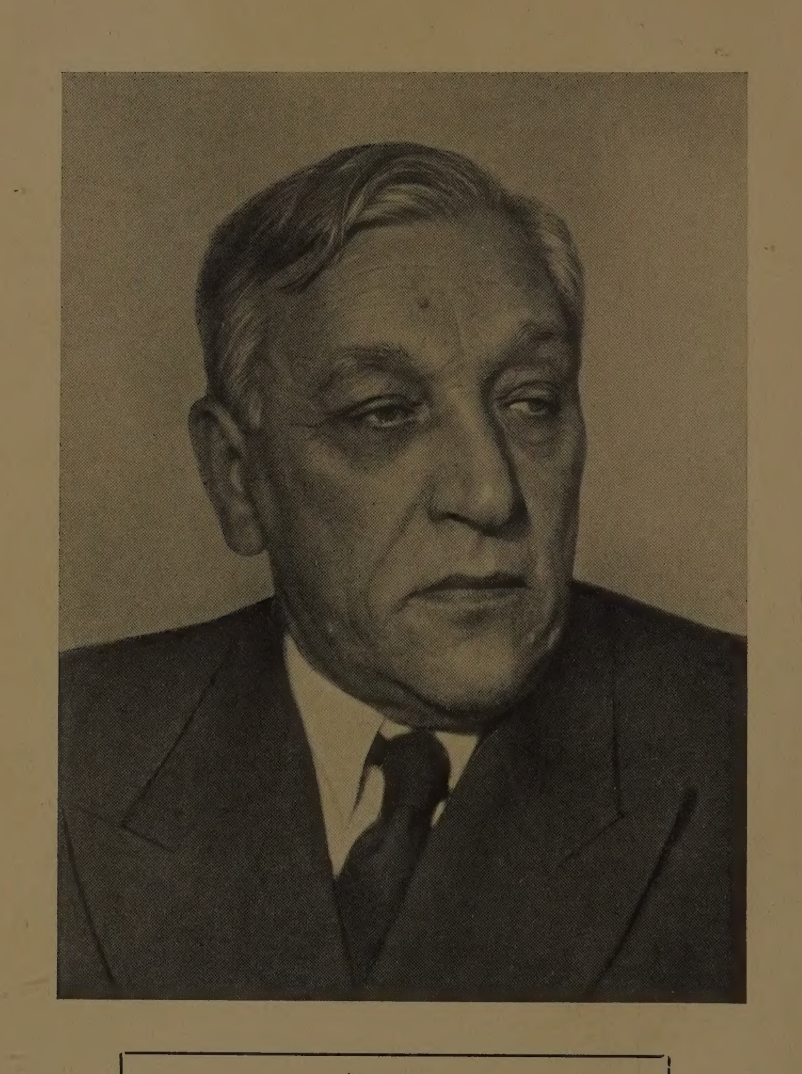
ČESKOSLOVENSKO-SOVĚTSKÝ INSTITUT
knihovna
Praha I, Národní tř. č. 3, 5 - T. 352-42



Академик
ИЛЬЯ ВАСИЛЬЕВИЧ ГРЕБЕНЩИКОВ

# АКАДЕМИК ИЛЬЯ ВАСИЛЬЕВИЧ ГРЕБЕНЩИКОВ

(Некролог)

8 февраля 1953 г. скончался академик Илья Васильевич Гребенщиков. Тяжелая болезнь уже в течение нескольких лет постепенно подтачивала его силы, и тем не менее его ученики, сотрудники и все знавшие его не могут свыкнуться с мыслью, что Ильи Васильевича нет в живых. Советская химия потеряла крупного деятеля науки, горячего патриота и большого человека.

Илья Васильевич Гребенщиков родился в 1887 г., в семье врача.

Окончив химическое отделение Петербургского университета (1910) под руководством таких выдающихся ученых, как А. Е. Фаворский, В. Е. Тищенко, А. А. Яковкин, Илья Васильевич проявил блестящие способности и быстро выдвинулся в число передовых советских химиков.

Его научная деятельность протекала главным образом в двух учреждениях: Ленинградском электротехническом институте, где Илья Васильевич возглавлял до 1932 г. кафедру физической химии, и в Государственном оптическом институте.

Неутомимая многолетняя работа по созданию ряда новых и важнейших производств в нашей стране, оригинальность замыслов научных исследований и самобытность в их осуществлении, плодотворная деятельность в области подготовки кадров и высокие личные качества обусловили то, что в 1932 г. И. В. Гребенщиков был избран действительным членом Академии наук СССР.

С этого времени началась большая работа И. В. Гребенщикова в Академии наук СССР. Представление о размахе этой работы дает уже простое перечисление наиболее крупных обязанностей, которые нес Илья Васильевич: академик-секретарь технической группы Отделения математических и естественных наук, заместитель академика-секретаря ОТН, член бюро ОХН, директор ИОНХ (1939—1941 гг.), член Президиума АН СССР, уполномоченный Президиума по Ленинграду и с 1947 г.— директор Института химии силикатов АН СССР, который И. В. Гребенщиков создал на базе лаборатории химии силикатов ИОНХ. Кроме того, Илья Васильевич был членом ученых советов ряда институтов, членом редакции двух журналов, долгое время был председателем Ленинградского отделения Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, действительным членом общества по распространению политических и научных знаний.

Илья Васильевич был удостоен высокого доверия широких слоев трудящихся, избравших его в 1950 г. депутатом Верховного Совета СССР по Московскому округу Ленинграда. Он был также депутатом Ленинградского городского совета трех созывов.

Плодотворная научная и общественная деятельность Ильи Васильевича Гребенщикова была отмечена рядом высоких правительственных наград: двумя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени, орденом Отечественной войны первой степени, орденом Красной Звезды, дважды Правительство присудило ему Сталинские премии.

На первых шагах своей научной деятельности И. В. Гребенщиков занимался трудной проблемой строения жидкостей. При изучении коэффициентов адиабатического расширения и сжатия жидкостей, в том числе и воды, им было подмечено определенное соответствие между изменением знака коэффициента адиабатического расширения и переходной точкой лед III → лед V.

Это позволило И. В. Гребенщикову высказать предположение, глубина которого может быть оценена только теперь, когда больше стало известно о строении жидкостей: «возможно, что различным модификациям воды в кристаллическом состоянии соответствуют различные степени ассоциации в жидкой воде».

Далее, при изучении равновесий в ряде бинарных систем под давлением в несколько тысяч атмосфер И. В. Гребенщиков установил сильное изменение состава эвтектик при изменении давления, что весьма существенно для познания геохимических процессов.

В дальнейшем научные интересы Ильи Васильевича все больше и больше поглощает стекло. На его плечи легла вся лабораторно-исследовательская работа по разработке технологии производства оптического стекла. Неиссякаемая энергия Ильи Васильевича преодолевала одну трудность за другой, вскрывала тайну за тайной капризного процесса варки оптических стекол и создала прочную научную базу для производственных варок, в которых энергичное участие принимал совместно с И. В. Гребенщиковым Н. Н. Качалов. Как писал академик Д. С. Рождественский, «энергии Н. Н. Качалова и И. В. Гребенщикова мы главным образом обязаны тем, что оптическое стекло в России теперь умеем варить». К 1927 г. советское оптическое стекловарение прочно стало на ноги, и импорт оптического стекла в СССР был полностью прекращен. Дальнейшая работа была постоянно направляема И. В. Гребенщиковым на усовершенствование всех сторон приготовления и обработки оптического стекла, причем большое внимание он уделял разработке научных основ производственных процессов, физической химии стекла, пионером которой в СССР он являлся.

В этом плане И. В. Гребенщиковым было организовано большое исследование, приведшее к построению подробной диаграммы состояния тройной системы «окись натрия — окись свинца — кремнезем» и получению характеристик для составов, охватывающих главнейшие точки диаграммы по восьми различным свойствам.

Такого же характера работа была проведена и для системы «окись бария — окись алюминия — фосфорный ангидрид», составляющей основу получения фосфатных стекол. Работы по первой названной системе обобщены в монографии «Физико-химические свойства тройной системы окись натрия — окись свинца — кремнезем» (1949).

Далее Илья Васильевич организовал работы по созданию точных методов измерения физико-химических свойств стекла: вязкости, температуры спекания, кристаллизационной способности, электропроводности, химической устойчивости. Эти работы привели к появлению ряда приборов и методов, широко используемых сейчас, а полученные при их помощи результаты значительно углубили наши представления о стекле.

Изучение вопросов химической устойчивости стекол привело Илью Васильевича к представлению об особых свойствах поверхностных слоев на стеклах, подвергнувшихся естественному или искусственному разрушению. Превращение Ильей Васильевичем полузабытых отдельных замечаний, разбросанных в работах предшественников, в руководящую гипотезу, в представление об образовании защитного слоя, позволило связать в единую систему многочисленные и своеобразные явления, протекающие с участием стекол: просветление оптических деталей и защиту стекол от коррозии, процессы шлифовки, полировки и резки стекла; функционирование стеклянного электрода; безэмульсионную фотографию и стекологрaфию и другие.

В частности, И. В. Гребенщиков вскрыл очень большое значение химических явлений в процессах механической обработки стекла — резке, шлифовке и особенно полировке, и указал на возможность практически существенного ускорения последнего процесса путем введения в абразивную суспензию химических ускорителей.

Те же представления о роли химических явлений в процессах механи-

ческого разрушения материалов Илья Васильевич перенес на область шлифовки и доводки металлических изделий и инструментов из сверхтвердых сплавов. Сущность его методов сводится к одновременному воздействию на обрабатываемый материал зерен абразива и химических агентов. Последние вызывают образование на поверхности металлов сульфидов, окислов и других соединений, которые легко снимаются зернами обычных абразивов, твердость которых в силу этого может быть меньше твердости обрабатываемого материала.

Значение этих работ И. В. Гребенщикова для машиностроения трудно переоценить. При применении его методов достигается ускорение процессов и большая точность обработки.

Особый интерес у Ильи Васильевича всегда вызывала проблема строения стеклообразных веществ. В руководимых им лабораториях были применены для разрешения этого неясного до сих пор вопроса методы сверхточной рефрактометрии, комбинационного рассеяния света, рентгенографии. Этими методами получен ряд фактов, существенных для оценки пределов приложимости кристаллитной теории строения стекол и теории непрерывной искаженной сетки. Последние годы Илья Васильевич настойчиво пропагандировал мысль о наличии в стекле некоего кремнекислородного скелета или каркаса, достаточно обособленного от других структурных элементов стекла. Илья Васильевич дал прямое экспериментальное доказательство существования такого каркаса, открыв у целого семейства натровоборосиликатных стекол способность выщелачиваться по всей массе при обработке слабыми растворами кислот, с образованием микропористого остатка, вполне сохраняющего механическую прочность и форму первоначальных кусков и состоящего преимущественно из кремнезема. Эти пористые стекла отличаются большой сорбционной активностью и способностью спекаться при нагреве с образованием материала, аналогичного плавленному кварцу. Свойства пористых стекол (например, размер пор) очень чутко реагируют на все изменения в тепловой обработке исходного стекла, в режиме воздействия кислотами и т. д. Несомненно, что наблюдаемые для боросиликатных стекол особенности в той или иной мере характерны и для стекол других составов из-за несовершенства наших методов исследования. Поэтому изучение щелочно-боросиликатной системы имеет очень большой интерес для решения вопросов строения стекла, и установление И. В. Гребенщиковым замечательных свойств стеклообразных боросиликатов может считаться самым интересным открытием в области науки о стекле за последние десятилетия.

Много сил Илья Васильевич отдал также подробной разработке теории и практике методов понижения коэффициента отражение света поверхностью стекла — так называемому «просветлению оптики».

Под руководством И. В. Гребенщикова был создан Институт химии силикатов АН СССР, директором которого он являлся до последних дней своей жизни.

Илья Васильевич отличался необыкновенным научным бескорыстием. Широко делясь своими идеями, повседневно руководя работами своих учеников, он только в редких случаях соглашался поставить свое имя на публикациях работ, выходивших из его лабораторий, уступая лишь настойчивым просьбам соавторов.

Сделанное Ильей Васильевичем дело дало много плодов и будет давать их впредь. Мы все, знавшие и любившие Илью Васильевича, до конца наших дней не забудем его, умевшего поддерживать высокий научный тонус жизни руководимых им коллективов, горячо радовавшегося успехам своих помощников, глубокочеловечного, высоко ценившего силу коллектива, горячо любившего нашу Родину, отдавшего ей все свои силы, весь свой труд.

*О. С. Молчанова, В. П. Барзаковский, В. С. Молчанов*

# О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ИОДА

*А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянова и Ю. Т. Стручков*

Кристаллическая структура иода была расшифрована сравнительно давно [1]. Однако ввиду ее исключительной важности для анализа расстояний J — — — J в молекулярных кристаллах иодсодержащих соединений мы решили провести повторное рентгеноструктурное исследование кристаллического иода на основании значительно большего опытного материала. В силу этого координаты атомов были определены точнее, чем раньше.

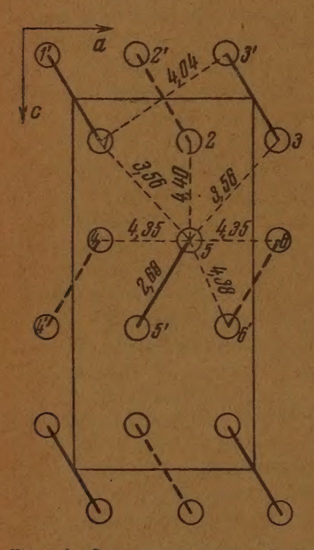



Рис. 1. Структура иода. Схема расположения молекул и межатомные расстояния (сплошными линиями обозначены молекулы, лежащие в плоскости $y = 0$, штриховыми — лежащие в плоскости $y = {}^1/_2$

Съемка кристаллов проведена на молибденовом излучении методами качания и цилиндрического рентгенгониометра. При пересчете интенсивностей отражений в структурные факторы учитывались угловой фактор и фактор поглощения. Всего было зарегистрировано 121 отражение.

Параметры элементарной ячейки таковы: $a = 4{,}79$ Å, $b = 7{,}26$ Å, $c = 9{,}78$ Å, число молекул в ячейке $Z = 8$, пространственная группа $V_h^{18}$ ($Ccmb$).

Атомы иода расположены в плоскостях симметрии $y = 0$ и $y = {}^1/_2$, т. е. занимают положение 8 ($f$):

$$
\begin{array}{ll}
x0z & x + {}^1/_2,\ 0,\ {}^1/_2 - z \\
\bar{x}0\bar{z} & {}^1/_2 - x,\ 0,\ {}^1/_2 + z \\
x,\ {}^1/_2,\ {}^1/_2 - z & {}^1/_2 - x,\ {}^1/_2,\ z \\
\bar{x},\ {}^1/_2,\ {}^1/_2 + z & {}^1/_2 + x,\ {}^1/_2,\ z
\end{array}
$$

Координаты $x$ и $z$ атомов иода были определены построением сечения трехмерного ряда межатомных векторов плоскостью $y = 0$:

$$P(x0z) = \sum_h \sum_l \left( \sum_k F_{hkl}^2 \right) \cos 2\pi (hx + lz).$$

Определение координат максимумов интерполированием дало следующие значения: $x_J = 0{,}149_3$, $z_J = 0{,}115_6$. Точность в определении расстояний J——J составляет $\pm 0{,}01$ Å.

Молекулы $J_2$ группируются в слои, параллельные грани $ac$ (рис. 1). Соседние слои выводятся друг из друга плоскостью скольжения $a$ ($x$, ${}^1/_4$, $z$). Длина связи J—J в молекуле 2,68 Å. Кратчайшие межмолекулярные расстояния J———J в слое: 3,56 Å (молекулы связаны плоскостью скольжения $c$ (${}^1/_4$, $y$, $z$) и 4,04 Å (молекулы связаны трансляцией по $a$). Кратчайшие расстояния J——— J между слоями: 4,35, 4,38 Å (молекулы связаны осью $2_1$ [${}^1/_4$, $y$, 0]) и 4,40 Å (молекулы связаны плоскостью скольжения $b$ ($x$, $y$, ${}^1/_4$)).

Столь большое различие расстояний J ——— J указывает, что атомы иода в данной структуре нельзя рассматривать как шаровые сегменты. Иными словами, межмолекулярный радиус $R$ не является постоянным. Если предположить, что молекула $J_2$ имеет симметрию тела вращения $m \cdot \infty : m$, то форму атома иода можно характеризовать зависимостью его размера $R_\beta$ от угла, образуемого рассматриваемым направлением со связью J—J (т. е. с осью $\infty$). Составив уравнения вида $R_{\beta_1} + R_{\beta_2} = d_{1-2}$ для всех

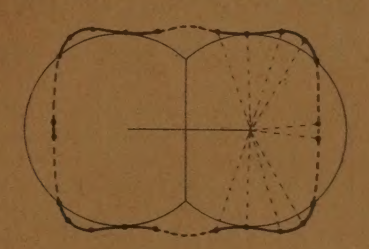


Рис. 2. Форма молекулы иода в кристалле. Тонкими линиями проведены сферы радиуса 2,00 Å, соответствующие идеальной модели (атомы—шаровые сегменты)

межмолекулярных расстояний $d$, мы нашли пять значений $R_\beta$. Форма молекулы показана на рис. 2. Атом иода заметно (на 0,71 Å) сжат в направлении валентной связи: $2R_0 = 2,68$ Å, а среднее межмолекулярное расстояние J ——— J по большому числу структур равно 4,10 Å. Этот результат полностью соответствует представлению о конфигурации электронного облака двухатомных молекул типа $A_2$.

Академия наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
2. IV. 1952

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Harris, E. Mack, F. C. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 1583, 1928.

# КОНСТАНТЫ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ИОДИДНО-КАДМИЕВЫХ И СВИНЦОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*К. Б. Яцимирский и А. А. Шутов*

Из теоретических соображений, высказанных нами ранее [1], следует, что вокруг иод-аниона могут координироваться также катионы кадмия и свинца, с образованием комплексных ионов типа $[Me_2J]^{3+}$ и $[MeJ]^+$. До последнего времени исследование водных растворов иодидно-кадмиевых и свинцовых комплексов проводилось с целью установления устойчивости комплексных ионов $[MeJ_3]^-$ и $[MeJ_4]^{2-}$. Лишь незначительное число работ посвящено изучению устойчивости ионов $[PbJ]^+$ и $[CdJ]^+$.

Фромгерц и Ли [2], измеряя экстинкцию иодистого свинца в водных растворах хлорнокислого свинца, определили константу неустойчивости комплексного иона $[PbJ]^+$. Однако они полностью исключили возможность образования другого комплексного иона — $[Pb_2J]^{3+}$.

Определение константы неустойчивости $[CdJ]^+$ проводилось большим числом исследователей [3—6]. Значение констант неустойчивости колеблется по этим данным в пределах от $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ до $8{,}3 \cdot 10^{-3}$. К сожалению, все определения проводились при таких условиях, когда концентрация иона $[Cd_2J]^{3+}$ в растворах очень мала по сравнению с концентрациями других ионов.

## Экспериментальная часть

Для определения констант неустойчивости измерялись растворимость иодистого свинца в водных растворах азотнокислого кадмия и азотнокислого свинца.

Кроме этого, измерялась растворимость иодистого свинца в нитратах кальция, цинка и магния с целью установления изменения коэффициента активности $PbJ_2$ в этих растворах. Иодистый свинец получался из разбавленных растворов химически чистого иодистого калия и азотнокислого свинца. После осаждения $PbJ_2$ перекристаллизовывался из воды. Растворы соответствующих солей готовились из химически чистых препаратов.

Анализ солей и растворов проводился методами, описанными в литературе [7]. Исследование растворимости $PbJ_2$ производили следующим способом. В колбы с растворами азотнокислых солей различной концентрации вносился перекристаллизованный $PbJ_2$. Перемешивание раствора с осадком производилось в термостате при температуре $25{,}00 \pm 0{,}05^\circ$ С. По достижении равновесия раствор анализировался на содержание иод-иона роданидометрически. В отдельных случаях проводился анализ на свинец (в виде $PbSO_4$). Анализировалась также и донная фаза.

Результаты измерений растворимости, приведенные в табл. 1, показывают, что в растворах всех исследованных солей растворимость иодистого свинца увеличивается с ростом концентрации соответствующего нитрата.

Наибольшая растворимость $PbJ_2$ наблюдается в растворах азотнокислого кадмия, величина которого достигает 0,18 молей [в трехмоляльном растворе $Cd(NO_3)_2$].

Исследованные растворы солей по величине растворимости $PbJ_2$ располагаются в следующий ряд:

$$Cd(NO_3)_2 > Ca(NO_3)_2 > Mg(NO_3)_2; \quad Zn(NO_3)_2 > Pb(NO_3)_2.$$

Из экспериментальных данных табл. 1 следует, что в растворах азотнокислого кадмия и свинца растворимость $PbJ_2$ непрерывно повышается, тогда как в растворе азотнокислого кальция, цинка и магния этот рост прекращается по достижении определенной концентрации соли. При всех определениях изменения донной фазы не наблюдалось.

Таблица 1

**Растворимость $PbJ_2$ в водных растворах нитратов кадмия, кальция, магния, цинка и свинца**

| Молальная концентрация нитрата | Растворимость $PbJ_2$ $M \cdot 10^3$ | Молальная концентрация нитрата | Растворимость $PbJ_2$ $M \cdot 10^3$ | Молальная концентрация нитрата | Растворимость $PbJ_2$ $M \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Cd(NO_3)_2$ | | 2,8671 | 10,40 | 1,2767 | 5,48 |
| 0,0739 | 9,2 | 3,2100 | 10,40 | 1,4684 | 5,50 |
| 0,1201 | 12,8 | 3,8170 | 10,41 | 1,5803 | 5,51 |
| 0,2790 | 23,9 | | | 1,6173 | 5,52 |
| 0,3830 | 30,2 | $Mg(NO_3)_2$ | | 1,7330 | 5,55 |
| 0,5095 | 38,3 | 0,1045 | 3,09 | 1,8660 | 5,60 |
| 0,5725 | 40,8 | 0,2030 | 3,63 | 2,0440 | 5,48 |
| 0,6205 | 45,9 | 0,3950 | 4,37 | 2,4130 | 5,39 |
| 0,8394 | 60,2 | 0,6100 | 4,81 | $Pb(NO_3)_2$ | |
| 1,0046 | 68,8 | 0,8250 | 5,26 | | |
| 1,1960 | 80,8 | 1,1560 | 5,31 | 0,1252 | 1,300 |
| 1,3428 | 89,0 | 1,5176 | 5,86 | 0,1803 | 1,400 |
| 1,6232 | 107,5 | 2,0122 | 5,91 | 0,2842 | 1,726 |
| 1,9719 | 125,2 | 2,6900 | 5,91 | 0,3325 | 2,037 |
| 2,4058 | 141,5 | | | 0,4087 | 2,246 |
| 2,9835 | 181,0 | $Zn(NO_3)_2$ | | 0,6551 | 2,876 |
| | | 0,1740 | 3,54 | 0,7449 | 2,826 |
| $Ca(NO_3)_2$ | | 0,3618 | 4,19 | 0,8486 | 3,503 |
| 0,5370 | 5,53 | 0,5526 | 4,61 | 0,9453 | 3,761 |
| 1,0810 | 7,70 | 0,7607 | 4,99 | 1,0227 | 4,057 |
| 1,7013 | 7,80 | 0,9545 | 5,19 | 1,1003 | 4,211 |
| 2,2666 | 9,57 | 1,2040 | 5,32 | 1,2855 | 4,770 |

## Обсуждение результатов

Ход изменения растворимости $PbJ_2$ указывает на различие в процес-ах, происходящих в исследованных системах.

По нашему мнению, катионы цинка, магния и кальция мало склонны : образованию комплексных ионов типа $[Me_2J]^{3+}$ и $[MeJ]^+$. Поэтому величение растворимости $PbJ_2$ в растворах соответствующих солей буславливается повышением ионной силы раствора и изменением коэф-фициентов активностей ионов. Этот вывод подтверждается также лите-ратурными данными по устойчивости комплексных ионов $[MeJ_3]^-$. Суще-ствование такого комплекса установлено только для цинка [8], причем стойчивость его в водном растворе незначительна и определена прибли-ительно (константа неустойчивости $\leqslant 20$). Отсюда следует, что если даже растворе солей этих металлов (цинк, кальций и магний) и образуются омплексные ионы $[MeJ]^+$, то их концентрация очень мала.

Комплексные ионы $[CdJ_3]^-$ и $[PbJ_3]^-$ устойчивы в водном растворе 3, 9]. Учитывая ступенчатый характер комплексообразования, можно ыло предположить, что кадмий и свинец образуют достаточно устойчи-ые комплексные ионы типа $[MeJ]^+$ и $[Me_2J]^{3+}$. Экспериментальные дан-ые, приведенные в табл. 1, показывают, что растворимость $PbJ_2$ в рас-воре азотнокислого кадмия примерно в 10 раз выше, чем в растворах ругих нитратов. Такое значительное увеличение растворимости не может ыть объяснено только лишь изменением коэффициента активности $PbJ_2$.

Для точного вычисления константы неустойчивости необходимо знать стинное значение коэффициентов активности соответствующих ионов растворе. Ранее указывалось [1], что мы пользуемся условными вели-инами констант, так как не учитываем изменение коэффициентов акти-ности ионов с изменением ионной силы раствора. Однако полученные

таким путем значения констант неустойчивости будут близки к истинным.

В целях экспериментального обоснования этого допущения, нами были произведены измерения растворимости иодистого свинца в растворах с постоянной ионной силой, но переменным содержанием азотнокислого кадмия или свинца.

Результаты определений, приведенные в табл. 2 и 3, показывают, что растворимость иодистого свинца зависит в основном от концентрации $Cd(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$, сравнительно мало изменяясь при добавке посторонних солей.

Таблица 2

**Растворимость $PbJ_2$ в растворах нитратов кадмия и магния**

| Моляльная концентрация $Cd(NO_3)_2$ | Моляльная концентрация $Mg(NO_3)_2$ | Растворимость $PbJ_2$ $M \cdot 10^3$ |
|---|---|---|
| 0,0569 | — | 7,52* |
| 0,0569 | 1,9430 | 21,97 |
| 0,1315 | — | 13,01* |
| 0,1315 | 1,8670 | 31,39 |
| 0,2315 | — | 20,02* |
| 0,2315 | 1,7725 | 32,21 |
| 0,3163 | — | 26,51* |
| 0,3163 | 1,6771 | 39,04 |
| 0,4853 | — | 37,55* |
| 0,4853 | 1,5131 | 40,83 |
| 0,5524 | — | 41,44* |
| 0,5524 | 1,4651 | 55,70 |
| 0,7274 | — | 52,04* |
| 0,7274 | 1,2486 | 65,56 |
| 1,0500 | — | 70,01* |
| 1,0500 | 0,9495 | 85,30 |

* Растворимость $PbJ_2$ в $Cd(NO_3)_2$ получена интерполяцией по данным табл. 1.

Таблица 3

**Растворимость $PbJ_2$ в растворах нитратов свинца и магния**

| Моляльная концентрация $Pb(NO_3)_2$ | Моляльная концентрация $Mg(NO_3)_2$ | Растворимость $PbJ_2$ $M \cdot 10^3$ |
|---|---|---|
| 0,1027 | — | 1,229* |
| 0,1027 | 1,6579 | 2,293 |
| 0,1764 | — | 1,429* |
| 0,1764 | 1,5302 | 2,342 |
| 0,2328 | — | 1,630* |
| 0,2328 | 1,5075 | 2,563 |
| 0,2756 | — | 1,800* |
| 0,2756 | 1,4922 | 2,565 |
| 0,3387 | — | 2,100* |
| 0,3387 | 1,4594 | 2,694 |
| 0,4424 | — | 2,372* |
| 0,4424 | 1,4010 | 2,852 |
| 0,5203 | — | 2,572* |
| 0,5203 | 1,3069 | 3,175 |
| 0,6323 | — | 2,885* |
| 0,6323 | 1,1711 | 3,357 |

* Растворимость $PbJ_2$ и $Pb(NO_3)_2$ получена интерполяцией по данным табл. 1.

Ход изменения растворимости иодистого свинца в растворах азотнокислого кадмия или свинца с переменной ионной силой и в тех же растворах с постоянной ионной силой остается примерно постоянным. Катионы кадмия характеризуются бо́льшим радиусом и обладают большим электронным сродством, чем катионы свинца. Поэтому иодидно-кадмиевые комплексы должны обладать большей устойчивостью, чем аналогичные по строению иодидно-свинцовые комплексы. Литературные данные подтверждают высказанное соображение.

Так, Фромгерц и Ли [2] оценивают константу неустойчивости комплексного иона $[PbJ]^+$ величиной, равной $3{,}45 \cdot 10^{-2}$. Леден [6] для соответствующего иодидно-кадмиевого комплекса $[CdJ]^+$ дает значение $8{,}3 \cdot 10^{-3}$. На основании этих данных мы предположили, что процессы растворения иодистого свинца в азотнокислом кадмии можно выразить следующими уравнениями:

$$PbJ_{2\,тв} \rightleftarrows PbJ_{2\,раств};$$

$$PbJ_2 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2J^-;$$

$$PbJ_2 + 2Cd^{2+} \rightleftarrows 2CdJ^+ + Pb^{2+};$$

$$PbJ_2 + 4Cd^{2+} \rightleftarrows 2Cd_2J^{3+} + Pb^{2+}.$$

Константы равновесия для двух последних процессов имеют вид:

$$\frac{c^2_{CdJ^+} \cdot c_{Pb^{2+}}}{c^2_{Cd^{2+}}} = A, \qquad (1)$$

$$\frac{c^2_{Cd_2J^{3+}} \cdot c_{Pb^{2+}}}{c^4_{Cd^{2+}}} = B. \qquad (2)$$

Константы неустойчивости комплексных ионов $[Cd_2J]^{3+}$ и $[CdJ]^+$ соответственно равны

$$K_1 = \frac{c_{Cd^{2+}} \cdot c_{J^-}}{c_{CdJ^+}},$$

$$K_2 = \frac{c^2_{Cd^{2+}} \cdot c_{J^-}}{c_{Cd_2J^{3+}}}.$$

Подставляя эти значения в уравнения (1) и (2), получим

$$\frac{c^2_{CdJ^+} \cdot c_{Pb^{2+}}}{c^2_{Cd^{2+}}} = \frac{ПР}{K_1^2}, \qquad (3)$$

$$\frac{c^2_{Cd_2J^{3+}} \cdot c_{Pb^{2+}}}{c^2_{Cd^{2+}}} = \frac{ПР}{K_2^2} \qquad (4)$$

(ПР — произведение растворимости $PbJ_2$). Константы неустойчивости, применяемые в этих уравнениях, являются условными величинами. Мы предположили, что отношение коэффициентов активностей реагирующих ионов, которое связывает условные константы неустойчивости с истинными, остается примерно постоянным. Поэтому с достаточной степенью приближения можно пользоваться этими условными величинами.

Учитывая все процессы, происходящие при растворении $PbJ_2$ в азотнокислом кадмии, получим следующее выражение для растворимости иодистого свинца:

$$S_1 = S_0 + \sqrt{\frac{ПР}{4c_{Pb^{2+}}}} + \frac{1}{2} c_{CdJ^+} + \frac{1}{2} c_{Cd_2J^{3+}} \qquad (5)$$

Принимая во внимание, что первые два слагаемых имеют малую величину (растворимость $PbJ_2$ в 1000 г воды составляет $1{,}68 \cdot 10^{-3}$ моля), имеем

$$S_1 = {}^1/_2\, c_{CdJ^+} + {}^1/_2\, c_{Cd_2J^{3+}}. \qquad (6)$$

После подстановки в это уравнение значений концентрации комплексных ионов из уравнений (3) и (4) получим

$$S_1 = \frac{ПР^{1/2}}{2K_1^{2/2}} c^{2/2}_{Cd^{2+}} + \frac{ПР^{1/2}}{2k_2^{2/2}} c^{4/2}_{Cd^{2+}}. \qquad (7)$$

Растворение иодистого свинца в азотнокислом свинце обуславливается процессами:

$$PbJ_{2\,тв} \rightleftarrows PbJ_{2\,раств};$$

$$PbJ_2 \rightleftarrows Pb^{2+} + 2J^-;$$

$$PbJ_2 + Pb^{2+} \rightleftarrows 2PbJ^+;$$

$$PbJ_2 + 3Pb^{2+} \rightleftarrows 2Pb_2J^{3+}.$$

Рассуждения, аналогичные предыдущим, приводят к следующей зависимости:

$$S_2 = S_0 + \sqrt{\frac{ПР}{4c_{Pb^{2+}}}} + \frac{ПР^{1/2}}{2K_3} c^{1/2}_{Pb^{2+}} + \frac{ПР^{1/2}}{2K_4} c^{3/2}_{Pb^{2+}}, \quad (8)$$

где ПР — произведение растворимости $PbJ_2$, $K_3$ — константа неустойчивости комплексного иона $[PbJ]^+$, $K_4$ — константа неустойчивости комплексного иона $[Pb_2J]^{3+}$.

«Порог комплексообразования» (минимальная растворимость $PbJ_2$), найденный дифференцированием уравнения (8), соответствует $10^{-2}$ г-ионов $[Pb^{2+}]$. При этой концентрации $[Pb^{2+}]$ растворимость $PbJ_2$ составляет $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ г-молей на 1000 г воды. Отсюда следует, что первыми двумя слагаемыми уравнения (8) при высоких концентрациях $Pb(NO_3)_2$ можно пренебречь и принимать во внимание только лишь концентрации образующихся комплексных ионов, т. е.

$$S_2 = \frac{ПР^{1/2}}{2K_3} c^{1/2}_{Pb^{2+}} + \frac{ПР^{1/2}}{2K_4} c^{3/2}_{Pb^{2+}}. \quad (9)$$

Используя экспериментальные данные при решении уравнений (7) и (9) методом наименьших квадратов, мы получили численные значения соответствующих коэффициентов:

$$S_1 = 0{,}057\, c^{2/3}_{Cd^{2+}} + 0{,}0236\, c^{4/3}_{Pb^{2+}}, \quad (10)$$

$$S_2 = 0{,}0032\, c^{1/2}_{Pb^{2+}} + 0{,}00075\, c^{3/2}_{Pb^{2+}}. \quad (11)$$

В табл. 4 и 5 приводятся концентрации и процентное содержание комплексных ионов $[Me_2J]^{3+}$ и $[MeJ]^+$, вычисленные из уравнений (10) и (11).

Таблица 4

| Моляльная концентрация $Cd(NO_3)_2$ | Моляльная равновесная концентрация $c_{Cd^{2+}}$ | Половина концентрации компл. иона $c_{CdJ^+}$ $M \cdot 10^3$ | Половина концентрации компл. иона $c_{Cd_2J^{3+}}$ $M \cdot 10^3$ | Половина суммарн. концентрации компл. ионов $M \cdot 10^3$ | Растворимость $PbJ_2$ $M \cdot 10^3$ | Разность столбцов 5 и 6 | % содержание компл. $[CdJ]^+$ | % содержание компл. $[Cd_2J]^{3+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 0,0739 | 0,0553 | 8,3 | 0,5 | 8,8 | 9,2 | —0,4 | 94,30 | 5,70 |
| 0,1201 | 0,0959 | 11,9 | 1,0 | 12,9 | 12,8 | 0,1 | 92,25 | 7,75 |
| 0,2790 | 0,2305 | 21,4 | 3,3 | 24,7 | 23,9 | 0,8 | 86,65 | 13,35 |
| 0,3830 | 0,3175 | 26,5 | 5,1 | 31,6 | 30,2 | 1,4 | 83,88 | 16,12 |
| 0,5095 | 0,4236 | 32,4 | 7,6 | 39,9 | 38,3 | 1,6 | 80,97 | 19,03 |
| 0,5725 | 0,4886 | 35,4 | 9,1 | 44,5 | 40,8 | 3,7 | 79,56 | 20,44 |
| 0,6205 | 0,5455 | 38,0 | 10,4 | 48,4 | 45,9 | 2,5 | 78,54 | 21,46 |
| 0,8394 | 0,6974 | 44,8 | 14,6 | 59,4 | 60,2 | —0,8 | 75,45 | 24,55 |
| 1,0046 | 0,8376 | 50,4 | 18,5 | 68,9 | 68,8 | 0,1 | 73,20 | 26,80 |
| 1,1961 | 0,9950 | 56,8 | 23,5 | 80,3 | 80,8 | —0,5 | 70,79 | 29,21 |
| 1,3428 | 1,1170 | 63,2 | 28,9 | 92,1 | 89,0 | 3,1 | 68,60 | 31,40 |
| 1,6232 | 1,3434 | 69,5 | 35,6 | 105,1 | 107,5 | —2,4 | 66,19 | 33,81 |
| 1,9719 | 1,6150 | 78,6 | 44,7 | 123,3 | 125,2 | —1,9 | 63,80 | 36,20 |
| 2,4058 | 1,9530 | 89,3 | 57,6 | 146,9 | 141,5 | +4,6 | 57,90 | 42,10 |
| 2,9835 | 2,4170 | 102,0 | 75,5 | 177,5 | 181,0 | —3,5 | 57,50 | 42,50 |

Для расчета константы неустойчивости необходимо знать произведение растворимости иодистого свинца. Оно определялось многими исследователями [10], но сходящихся результатов получено не было.

Таблица 5

| Моляльная концентрация $Pb(NO_3)_2$ | Моляльная равновесная концентрация $c_{Pb^{2+}}$ | Половина концентрации компл. иона $c_{PbJ^+}$ $M\cdot10^3$ | Половина концентрации компл. иона $c_{Pb_2J^{3+}}$ $M\cdot10^3$ | Половина суммарн. концентрации компл. ионов. $M\cdot10^3$ | Растворимость $PbJ_2$ $M\cdot10^3$ | Разность столбцов 5 и | % содержание компл. $[PbJ]^+$ | % содержание компл. $[Pb_2J]^{3+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 0,1252 | 0,1239 | 1,132 | 0,033 | 1,165 | 1,300 | —0,135 | 97,17 | 2,87 |
| 0,1803 | 0,1788 | 1,352 | 0,056 | 1,408 | 1,400 | —0,008 | 96,00 | 4,00 |
| 0,2842 | 0,2822 | 1,705 | 0,112 | 1,817 | 1,726 | 0,091 | 93,84 | 6,16 |
| 0,3325 | 0,3302 | 1,840 | 0,142 | 1,982 | 2,037 | —0,045 | 92,85 | 7,15 |
| 0,4087 | 0,4061 | 2,042 | 0,193 | 2,235 | 2,246 | —0,011 | 91,37 | 8,63 |
| 0,6551 | 0,6515 | 2,580 | 0,393 | 2,973 | 2,876 | 0,097 | 86,80 | 13,20 |
| 0,7449 | 0,7412 | 2,758 | 0,478 | 3,236 | 2,826 | 0,410 | 85,23 | 14,77 |
| 0,8486 | 0,8440 | 2,940 | 0,578 | 3,518 | 3,503 | 0,015 | 83,56 | 16,44 |
| 0,9453 | 0,9402 | 3,104 | 0,680 | 3,784 | 3,761 | 0,023 | 82,05 | 17,95 |
| 1,0227 | 1,0170 | 3,250 | 0,755 | 4,005 | 4,057 | —0,052 | 81,14 | 18,86 |
| 1,1003 | 1,0942 | 3,350 | 0,855 | 4,205 | 4,211 | —0,008 | 79,68 | 20,32 |
| 1,2855 | 1,2783 | 3,6200 | 1,150 | 4,770 | 4,787 | —0,017 | 75,90 | 24,10 |

Мы рассчитали произведение растворимости $PbJ_2$ по способу, предложенному А. Ф. Капустинским [11], исходя из теплот образования и энтропий $Pb^{2+}_{aq}$, $J^-_{aq}$ и $PbJ_{2\,тв}$, которые были взяты из литературных данных [12]. В результате расчета получили ПР $= 1{,}05\cdot10^{-9}$. Воспользовавшись этим значением и соответствующими коэффициентами уравнения (10) и (11), мы определили константы неустойчивости комплексных ионов

$$K_{Cd_2J^{3+}} = 3{,}16\cdot10^{-3};$$

$$K_{CdJ^+} = 8{,}41\cdot10^{-4};$$

$$K_{Pb_2J^{3+}} = 2{,}16\cdot10^{-2};$$

$$K_{PbJ^+} = 5{,}05\cdot10^{-3}.$$

## Коэффициенты активности $PbJ_2$ в водных растворах $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$

Одним из наиболее точных способов нахождения коэффициентов активности малорастворимых электролитов является нахождение их по изменению растворимости при добавлении к раствору других электролитов. В работах последних лет этот метод находит все более широкое применение [13].

Мы ограничились расчетом коэффициентов активности иодистого свинца, исходя из соотношения:

$$\gamma = \gamma_0 \frac{S_0}{S},$$

где $\gamma_0$ — коэффициент активности $PbJ_2$ в насыщенном водном растворе, принятый нами за единицу; $S_0$ — растворимость $PbJ_2$ в воде и $S$ — растворимость $PbJ_2$ с добавленным электролитом.

Растворимость $PbJ_2$ в воде, найденная опытным путем, составляет $1{,}68\cdot10^{-3}$ молей на 1000 г воды.

Рассчитанные таким путем коэффициенты активности в водных растворах $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ и $Zn(NO_3)_2$ приводятся в табл. 6.

# ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА ЭФИРОВ ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

*Б. А. Арбузов и З. З. Валеева*

В предыдущем сообщении [1] были приведены данные парахоров, полученные нами для эфиров фталевых кислот, показывающие на наличие, судя по поправкам при вычислении теоретических значений парахоров, взаимодействия между эфирными цепями эфиров как орто-, так и парафталевых кислот.

Штаудингером [2] в ряде работ было найдено, что по данным вязкости разбавленных растворов можно судить о длине молекул нитевидной формы. В настоящей работе мы приводим результаты измерения удельной вязкости эфиров фталевой, изофталевой и терефталевой кислот с высшими спиртами, а также данные удельной вязкости растворов эфиров угольной и ортопропионовой кислот.

Результаты измерения вязкости эфиров фталевых кислот в растворе бензола при 20° приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Эфир фталевой кислоты | Концентрация раствора в % | $\eta_{sp}$ (1,4%) найдено | $\eta_{sp}$ (1,4%) вычислено | Число звеньев в цепи |
|---|---|---|---|---|
| Гексиловый (пара) | 2,86 | 0,0279 | | |
| | 3,42 | 0,0294 | 0,0260 | 20 |
| | 4,46 | 0,0286 | | |
| Октиловый (пара) | 2,09 | 0,0353 | 0,0312 | 24 |
| | 4,3 | 0,0349 | | |
| Нониловый (орто) | 2,68 | 0,0287 | | |
| | 4,07 | 0,0299 | 0,0312 | 24 |
| | 6,20 | 0,0311 | | |
| Нониловый (мета) | 1,42 | 0,0329 | | |
| | 2,60 | 0,0337 | 0,0325 | 25 |
| | 2,75 | 0,0322 | | |
| Нониловый (пара) | 1,75 | 0,0360 | 0,0338 | 26 |
| | 4,21 | 0,0360 | | |
| Дециловый (мета) | 1,89 | 0,0374 | 0,0351 | 27 |
| | 4,13 | 0,0375 | | |
| Дециловый (пара) | 0,80 | 0,0353 | | |
| | 1,62 | 0,0359 | 0,0364 | 28 |
| | 2,91 | 0,0353 | | |

При вычислении значения $\eta_{sp}$ (1,4%) значение одного звена цепи взято $y = 1,3 \cdot 10^{-3}$ [3]. Для ортофталевых эфиров бензольное кольцо считалось за 2 звена, мета — 3 и пара — 4.

Если вычисление вести по Штаудингеру, считая бензольное кольцо за 4 звена и вводя инкремент бензольного кольца $4 \cdot 10^{-3}$ [3], то значение $\eta_{sp}$ (1,4%) для орто-, мета- и паранониловых эфиров будет равно 0,0352 и для дециловых эфиров 0,03780.

Как показывает сравнение вычисленных и найденных значений $\eta_{sp}$ (1,4%), данные вязкости указывают на то, что эфиры изомерных фталевых

кислот в разбавленных растворах имеют вытянутую форму. Кроме эфиров фталевых кислот нами была измерена вязкость бензольных растворов эфиров угольной и ортопропионовой кислот.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Вещество | Концентрация в % | $\eta_{sp}$ (1,4%) найдено | $\eta_{sp}$ (1,4%) вычислено | Число звеньев в цепи |
|---|---|---|---|---|
| Дигексилкарбонат | 3,00 | 0,01892 | | |
| | 3,80 | 0,01835 | 0,01950 | 15 |
| | 4,20 | 0,01923 | | |
| Диоктилкарбонат | 3,00 | 0,02127 | 0,02470 | 19 |
| | 5,70 | 0,02315 | | |
| Дидецилкарбонат | 2,67 | 0,02705 | | |
| | 2,87 | 0,02856 | | |
| | 3,85 | 0,02695 | 0,02990 | 23 |
| | 5,30 | 0,02703 | | |
| Гексилортопропионат | 3,25 | 0,01696 | | |
| | 3,96 | 0,01838 | 0,01950 | 15 |
| | 4,05 | 0,01922 | | |
| Октилортопропионат | 4,50 | 0,02266 | | |
| | 6,00 | 0,02364 | 0,02470 | 19 |
| | 9,40 | 0,02390 | | |

И в случае эфиров угольной и ортопропионовой кислот значения $\eta_{sp}$ (1,4%) указывают, что они в разбавленных растворах имеют вытянутую форму.

Значения удельной вязкости эфиров ортопропионовой кислоты близки к вычисленному. Таким образом, в данном случае наличие параллельно расположенной эфирной цепи ортопропионового эфира не приводит к увеличению вязкости [4].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерений вязкости была использована методика, указанная в предыдущих работах [5]. В качестве растворителя был взят бензол, время истечения которого в использованном нами вискозиметре 293,2 сек. Разница во времени истечения бензола и раствора была не менее 10 сек. Точность измерений 0,2 сек.

Исследованные эфиры изофталевой кислоты были получены реакцией переэтерификации из этилового эфира и соответствующего спирта. Исходный диэтиловый эфир был получен кипячением с обратным холодильником смеси из 40 г изофталевой кислоты, 200 мл абсолютного спирта и 10 мл концентрированной серной кислоты в течение 10 час. После охлаждения и нейтрализации смеси содовым раствором выделяется маслянистый слой диэтилового эфира, который сушится небольшим количеством хлористого кальция и перегоняется в вакууме. После двукратной перегонки получено 25 г продукта. $T_{кип}$ 154—155,5°/10 мм; $n_D^{20} = 1{,}50745$; $d_4^{20} = 1{,}1227$; $\gamma^{20} = 36{,}6$.

Динониловый эфир был получен впервые нами при взаимодействии 11 г диэтилового эфира и 20 мл нонилового спирта в присутствии небольшого количества металлического натрия (0,1 г на 0,1 мол этилового эфира). Смесь нагревалась в колбе А. Е. Арбузова, отгонялся этиловый спирт (4 г), и остаток разгонялся в вакууме. Получены следующие фракции:

I. 73—75°/1,5 мм нониловый спирт;
II. 75—231°/1,5 мм;
III. 231—237°/1,5 мм.

Перегонка третьей фракции дала фракцию с $T_{кип}$ 233—233,5°/1 мм;

$$d_4^{20} = 0{,}9712; \quad n_D^{20} = 1{,}4851; \quad \gamma^{20} = 32{,}23 \text{ дин/см}$$

Анализ. Найдено %: C 74,80; H 9,98.
Вычислено %: C 74,60; H 10,13.

Дидециловый эфир получен аналогично нониловому эфиру нагреванием смеси диэтилового эфира (11 г), децилового спирта (16 г) и металлического натрия (0,05 г). Отогналось 4 мл этилового спирта. Фракция дидецилового эфира $T_{кип}$ 268,5—269,5°/1,5 мм; $T_{пл.}$ 55—56°; $d_4^{65} = 0,9329$; $\gamma^{65} = 29,32$.

Анализ. Найдено %: C 74,83; H 10,28.
Вычислено %: C 75,29; H 10,38.

Эфиры орто- и парафталевой кислоты были синтезированы нами ранее. Физико-химические константы их приводятся в предыдущей нашей работе [1].

Данные о получении эфиров угольной и ортопропионовой кислот см. в работах [6,7].

Дигексилкарбонат имел следующие константы: $T_{кип}$ 128°/3 мм; $n_D^{20} = 1,4235$; $d_4^{20} = 0,9036$; $\gamma^{20} = 28,05$ дин/см.

Диоктилкарбонат имел $T_{кип}$ 168—168,3°/4 мм; $n_D^{20} = 1,43853$; $d_4^{20} = 0,8826$; $\gamma^{20} = 29,03$ дин/см.

Дидецилкарбонат имел $T_{кип}$ 204—204,5°/4 мм; $n_D^{20} = 1,44265$; $d_4^{20} = 0,8839$; $\gamma^{20} = 30,21$ дин/см.

*n*-Гексилортопропионат имел $T_{кип}$ 172,5—173,5°/4 мм; $n_D^{20} = 1,43500$; $d_4^{20} = 0,8699$; $\gamma^{20} = 27,35$ дин/см.

*n*-Октилортопропионат имел $T_{кип}$ 207—208°/2,5 мм; $n_D^{20} = 1,44295$; $d_4^{20} = 0,8664$; $\gamma^{20} = 28,85$ дин/см.

## Выводы

1. Измерена удельная вязкость эфиров орто-, мета- и парафталевых кислот в разбавленных бензольных растворах. Значение удельной вязкости показывает, что в растворах молекулы указанных эфиров имеют вытянутую форму.

2. Измерена удельная вязкость гексилового, октилового и децилового эфиров угольной кислоты и гексилового и октилового эфиров ортопропионовой кислот в разбавленных бензольных растворах. Значения удельной вязкости показывают, что в растворах молекулы эфиров угольной и ортопропионовой кислот имеют вытянутую форму.

Казанский университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Химический институт
им. А. М. Бутлерова

Поступила
23.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и З. З. Валеева, 27, 713, 1953.
2. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные соединения, ОНТИ, 1935, стр 50.
3. H. Staudinger, Ber., 68, 471, 1935.
4. H. Staudinger, Ber., 68, 707, 1935.
5. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Вязкость и структура эфиров фосфористой, фосфорной, тиофосфорной и борной кислот. Уч. зап. Казанск. ун-та, 110, 1, 1950.
6. Б. А. Арбузов и Л. К. Юлдашева, ДАН 70, 231, 1950.
7. Л. К. Юлдашева, Уч. зап. Казанск. ун-та, 112, 35, 1952.

# ТЕПЛОЕМКОСТИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В СВЯЗИ С ИХ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКОЙ

*А. Ф. Капустинский, Б. М. Якушевский и С. И. Дракин*

В работе одного из нас [1] было установлено, что теплоемкости гидратированных ионов находятся в линейной зависимости от обратной величины кристаллохимического радиуса иона. Для ионов одинаковой валентности справедливо соотношение

$$\overline{C^0_{p_2}} = \frac{A}{r} + B,$$

где $A$ и $B$ — постоянные величины.

Имевшийся в то время экспериментальный материал был весьма ограничен, чем затруднялось развитие электростатической теории теплоемкостей.

Прежде чем перейти к рассмотрению этого вопроса с привлечением данных, полученных в последние годы, следует выбрать метод разделения парциальной моляльной теплоемкости соли при бесконечном разведении на составляющие для отдельных ионов. До сих пор такое разделение осуществлялось различными методами. Один из них (Россини [2], Питцер [3]) основан на предположении, что теплоемкости ионов калия и хлора равны. Другие авторы (А. Ф. Капустинский [1], Бейтс [4]) предлагают принимать теплоемкость иона водорода равной нулю. Наконец, К. П. Мищенко и А. М. Пономарева [5] разделяют парциальную моляльную теплоемкость для $NH_4Cl$ на два, получая таким образом величины $C^0_{p_2}$ для ионов $NH_4^+$ и $Cl^-$.

В опубликованной нами ранее работе [6] был развит метод вычисления абсолютных значений термодинамических параметров ионов в водном растворе применительно к теплотам гидратации, энтропиям и кажущимся объемам ионов, причем было показано, что абсолютные значения энергетических характеристик ионов в водном растворе могут быть получены путем разделения их сумм для CsJ пополам. Настоящая работа является попыткой распространения этого метода на область теплоемкостей ионов.

Так как в литературе отсутствуют данные по теплоемкостям солей цезия в растворе, нами было предпринято экспериментальное исследование теплоемкости растворов иодида цезия. Поскольку в нашем распоряжении имелось сравнительно небольшое количество (около 50 г) указанного препарата, для проведения измерений необходимо было сконструировать небольшой калориметр, дающий точность, достаточную для надежного вычисления кажущейся теплоемкости соли в растворе.

Калориметр (рис. 1) представлял собою сосуд Дьюара емкостью 400 см³, герметически закрытый крышкой и полностью погруженный в термостат с постоянством температуры ± 0,0002°. Внутри калориметра находились мешалка, нагреватель и дифференциальная термоколонка из 5 термопар медь-константан. Свободные концы термопар были помещены в окружавшую калориметр воду термостата. Устройство нагревателя, термостата и электроизмерительной схемы для учета количества тепла, вводимого в калориметр, было аналогично описанному нами ранее [7].

Опыты по измерению теплоемкостей производились адиабатическим методом, т. е. одновременно с нагреванием жидкости в калориметре производилось нагревание термостата, при этом разность температур между термостатом и калориметром отмечалась по показаниям зеркального гальванометра, соединенного с дифференциальной термопарой. На основании этих показаний в измерения вводилась поправка на радиацию. Подъем температуры определялся при помощи помещенного в термостат термометра Рота-Бекмана с делениями на 0,002°.

Рис. 1. Устройство адиабатического калориметра, *1* — дифференциальная термопара; *2* — слой масла; *3* — нагреватель; *4* — раствор

Иодистый цезий был приготовлен из карбоната цезия 99% чистоты. К раствору карбоната добавлялся избыток иодистоводородной кислоты, затем раствор упаривался на водяной бане досуха. Выделившийся иодид цезия был очищен перекристаллизацией из смеси воды и этилового спирта.

Для опытов в калориметр наливалось 250 см³ жидкости. Чтобы предотвратить испарение воды из раствора, поверх него наливалось 4 см³ трансформаторного масла, теплоемкость которого прибавлялась к теплоемкости калориметрической системы. Удельная теплоемкость воды (25°) при расчетах принималась нами равной 0,9980. Параллельные измерения теплоемкости растворов, как видно из приводимой ниже таблицы, различались между собой, как правило, не более чем на ± 0,0005, что составляет 0,05% от общей величины теплоемкости. Проверкой работы установки явилось измерение теплоемкости раствора хлористого калия моляльной концентрации, равной 0,637. Величина удельной теплоемкости указанного раствора была найдена равной 0,9401, в то время как по данным Россини [8], полученным при помощи весьма совершенной методики, она составляет 0,9403 кал/г·град.

Растворы иодистого цезия готовились непосредственно в калориметре прибавлением нужного количества вещества. Концентрация растворов определялась взятыми навесками воды и соли.

Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Теплоемкости растворов CsJ**

| Концентрация | | | Удельная теплоемкость | | $\Phi_c$, $\frac{\text{кал}}{\text{град. моль}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| % | $m$ | $\sqrt{m}$ | данные опытов | среднее | |
| 3,72 | 0,148 | 0,39 | 0,9566 | | |
| 3,72 | 0,148 | 0,39 | 0,9560 | 0,9567 | —29,6 |
| 3,72 | 0,148 | 0,39 | 0,9575 | | |
| 7,23 | 0,313 | 0,56 | 0,9177 | 0,9179 | —27,1 |
| 7,23 | 0,313 | 0,56 | 0,9181 | | |
| 10,40 | 0,446 | 0,67 | 0,8833 | 0,8834 | —27,4 |
| 10,40 | 0,446 | 0,67 | 0,8835 | | |
| 12,90 | 0,569 | 0,78 | 0,8560 | 0,8561 | —27,0 |
| 12,90 | 0,569 | 0,78 | 0,8562 | | |
| 15,98 | 0,732 | 0,86 | 0,8226 | 0,8228 | —25,5 |
| 15,98 | 0,732 | 0,86 | 0,8229 | | |

Экстраполяция полученных значений до бесконечного разбавления приводит к величине $\Phi^0 = \overline{C}^0_{p_2}$, равной —31,6±1 кал/град·моль (рис. 2).

К той же величине теплоемкости CsJ приводит экстраполяция данных по теплоемкостям иодидов лития, натрия и калия с учетом кристаллохимических радиусов соответствующих ионов (рис. 3).

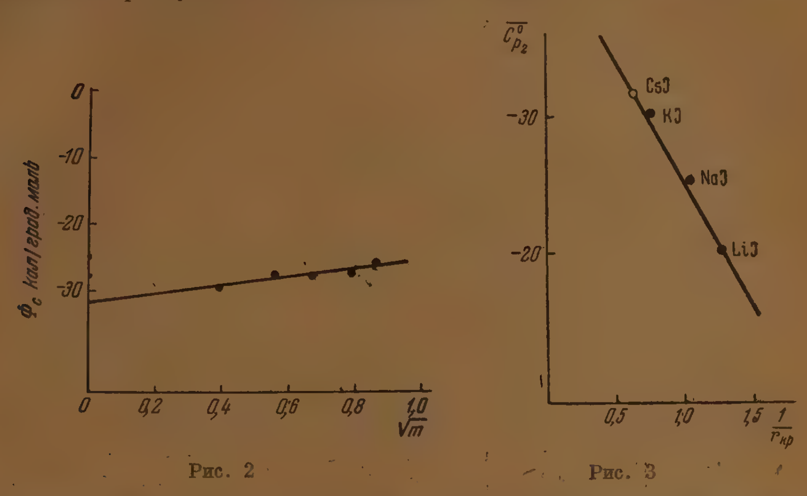



Рис. 2 Рис. 3

Распространяя на область кажущихся теплоемкостей предложенный ранее метод вычисления абсолютных термодинамических параметров, мы считаем равными теплоемкости ионов цезия и иода в растворе. Разделяя пополам теплоемкость иодида цезия в растворе, находим

$$\overline{C}^0_{p_2}(Cs^+) = \overline{C}^0_{p_2}(J^-) = -15{,}8 \pm 0{,}5 \ \frac{\text{кал.}}{\text{град. г-ион}}$$

Беря полученную величину за основу, можно вычислить из данных о кажущихся теплоемкостях солей теплоемкости других ионов.

В табл. 2 приведены значения $\overline{C}^0_{p_2}$ индивидуальных ионов и значения $\overline{C}^0_{p_2}$ для солей, использованные для их вычисления. Для вычисления мы воспользовались наиболее достоверными, по нашему мнению, значениями $\overline{C}^0_{p_2}$ солей. В тех случаях, когда наблюдается большое расхождение между данными различных авторов, мы приводим по два значения $\overline{C}^0_{p_2}$. В последней графе табл. 2 указана литература, из которой заимствованы соответствующие значения $\overline{C}^0_{p_2}$ солей.

Во всех случаях при расчете мы предпочитали данные, полученные путем исследования хлоридов.

В литературе отсутствуют измерения теплоемкости $ZnCl_2$, однако можно получить оценку теплоемкости иона $Zn^{++}$ на основании данных по KCl [3], и пользуясь данными А. Ф. Капустинского и В. Р. Клокман [12] для $KMnO_4$ и А. Ф. Капустинского и О. Я. Самойлова [13] для перманганата цинка. Суммируя величины для следующих систем:

$$2K^+ + 2Cl^- \qquad 2\Phi_1 = -56{,}4,$$

$$2K^+ + 2MnO_4^- \qquad 2\Phi_2 = +67,$$

$$Zn^{++} + 2MnO_4^- \qquad \Phi_3 = -66{,}0,$$

мы получаем $\overline{C}^0_{p_2}$ для $ZnCl_2$ —55,4, а для иона цинка —27,8.

Таблица 2

**Теплоемкости ионов в водном растворе**

| Ион | $\overline{C^0_{p_2}}$ кал/г-ион град | Соль | $\overline{C^0_{p_2}}$ кал/моль град | Литература |
|---|---|---|---|---|
| $Cs^+$ | —15,8 | CsJ | —31,6 | |
| $J^-$ | —15,8 | CsJ | —31,6 | |
| $K^+$ | —14,4 | KJ | —30,2 | [2] |
| $Cl^-$ | —13,8 | KCl | —28,2 | [3] |
| $Br^-$ | —15,2 | KBr | —29,5 | [2] |
| $Na^+$ | — 9,5 | NaCl | —23,3 | [8] |
| $Na^+$ | — 7,8 | NaCl | —21,6 | [3] |
| $Li^+$ | — 2,7 | LiCl | —16,5 | [3] |
| $Li^+$ | — 4,3 | LiBr | —19,5 | [5] |
| $NO_3^-$ | — 3,4 | $KNO_3$ | —17,8 | [2] |
| $SO_4^{--}$ | —31,8 | $K_2SO_4$ | —60,6 | [8] |
| $Ag^+$ | —11,4 | $AgNO_3$ | —14,8 | [7] |
| $Mg^{++}$ | —36,9 | $MgCl_2$ | —64,5 | [5] |
| $Ca^{++}$ | —39,9 | $CaCl_2$ | —67,5 | [5] |
| $Ca^{++}$ | —37,4 | $CaCl_2$ | —65,0 | [9] |
| $Sr^{++}$ | —42,6 | $SrCl_2$ | —70,2 | [10] |
| $Ba^{++}$ | —45,9 | $BaCl_2$ | —73,5 | [11] |
| $Be^{++}$ | —16,2 | $BeSO_4$ | —48,0 | [7] |
| $Co^{++}$ | —38,9 | $CoCl_2$ | —66,5 | [7] |
| $Ni^{++}$ | —36,2 | $NiCl_2$ | —63,8 | [7] |
| $Cu^{++}$ | —34,2 | $CuSO_4$ | —66,0 | [7] |
| $Zn^{++}$ | —27,8 | $ZnCl_2$ | —55,4 | [3, 12, 13] |
| $Mn^{++}$ | —25,7 | $MnCl_2$ | —53,3 | [14] |

Обратимся теперь к теории теплоемкостей ионов в водных растворах. В качестве основы примем развитую ранее одним из нас (А. Ф. Капустинский [1]) теорию теплоемкостей ионов, согласно которой теплоемкости ионов связаны с их зарядами и радиусами уравнением типа

$$\overline{C^0_{p_2}} = f\left(\frac{e^2}{r}\right) + f(e). \quad (1)$$

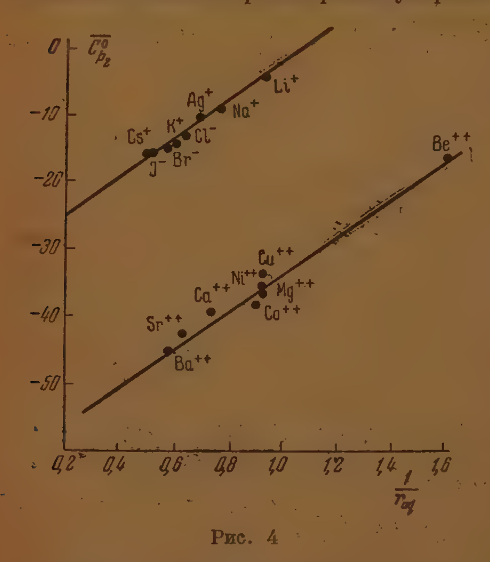



Рис. 4

Из этого уравнения вытекает существование линейной зависимости между теплоемкостью водных ионов и обратными величинами кристаллохимических радиусов для всех ионов одинаковой валентности. Ранее для проверки этой зависимости использовались значения теплоемкостей по «водородной шкале» (теплоемкость иона водорода принята равной нулю). Теперь мы располагаем «абсолютной шкалой» теплоемкостей.

Кроме того, в предыдущей работе [6] нами было показано, что в качестве характеристики размеров ионов в растворе удобно принимать не их кристаллохимические радиусы, а «водные» радиусы, которые можно

найти, исходя из предположения о равенстве радиусов ионов иода и цезия в растворе.

График рис. 4, где полученные величины теплоемкостей ионов отложены против обратных величин их «водных» радиусов ($r_{aq}$), показывает, что соотношение, вытекающее из теоретически обоснованной формулы (1), удовлетворительно подтверждается опытным материалом.

На графике мы видим две прямые, соответствующие одно- и двухвалентным ионам. Эти прямые могут быть представлены уравнениями

$$\overline{C^0_{p_2}} = \frac{A_1}{r_{aq}} - B_1; \qquad (3)$$

$$\overline{C^0_{p_2}} = \frac{A_2}{r_{aq}} - B_2. \qquad (2)$$

Вычисление эмпирических констант в уравнениях (2) и (3) показывает, что

$$A_1 = A_2 = 27{,}7;$$

$$B_1 = \frac{B_2}{2} = 31{,}1.$$

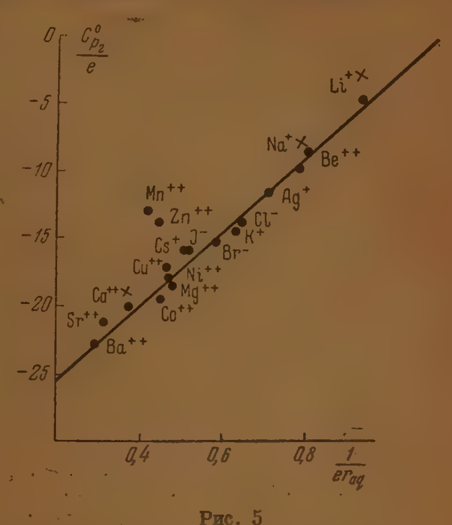



Рис. 5

Это приводит к заключению, что константа $B$ зависит от заряда и что теплоемкость ионов может быть представлена как функция их зарядов и радиусов в водном растворе уравнением:

$$\overline{C^0_{p_2}} = \frac{A}{r_{aq}} - Be, \qquad (4)$$

или, подставляя численные значения констант $A$ и $B$,

$$\overline{C^0_{p_2}} = \frac{27{,}7}{r_{aq}} - 31{,}1e \qquad (5)$$

Для проверки уравнения (5), разделим его на $e$

$$\frac{\overline{C^0_{p_2}}}{e} = \frac{27{,}7}{er_{aq}} - 31{,}1$$

и построим график в координатах $\frac{\overline{C^0_{p_2}}}{e}$ и $\frac{1}{er_{aq}}$.

Рис. 5 показывает, что большинство «абсолютных» теплоемкостей одноатомных ионов в растворе удовлетворительно описывается уравнением (5), являющимся эмпирическим видоизменением уравнения (1). (Менее достоверные значения $\overline{C^0_{p_2}}$ обозначены крестиками.) Отметим, что вопрос о том, в какой степени должен входить заряд в уравнение (1), продолжает оставаться спорным [15]. Однако на сегодняшний день невозможно теоретически обосновать появление в этом выражении заряда в нулевой степени. Предлагаемое нами уравнение (5) имеет эмпирический характер, зато оно дает единое описание всей области теплоемкостей ионов в растворе.

## Выводы

1. При помощи адиабатического калориметра измерена теплоемкость растворов иодида цезия, в результате чего найдена кажущаяся теплоемкость CsJ в растворе при 25°.

2. Предложен метод вычисления абсолютных теплоемкостей ионов в растворе, основанный на предположении о равенстве теплоемкостей ионов иода и цезия. При помощи этого метода вычислены теплоемкости индивидуальных ионов.

3. Показано, что кажущаяся теплоемкость ионов находится в линейной зависимости от обратных величин радиусов ионов в растворе. Найдено общее эмпирическое соотношение, выражающее указанную зависимость.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
25.VI.1953

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, 12, 186, 1942.
2. F. Rossini, Bur. of Stand., Journ. of Res., 7, 47, 1931.
3. K. Pitzer, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 2365, 1937.
4. R. Bates, Journ. Amer. Chem. Soc., 61, 308, 1939.
5. К. П. Мищенко и А. М. Пономарева, Журн. физ. химии, 26, 998, 1952.
6. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 433, 1953.
7. А. Ф. Капустинский, Б. М. Якушевский и С. И. Дракин, Журн. физ. химии, 27, 588, 1953.
8. M. Randall, F. Rossini, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 328, 1929.
9. F. Rossini, Bur. of Stand., Journ. of Res., 4, 313, 1930.
10. А. Ф. Капустинский и И. П. Дезидерьева, Trans. Farad. Soc., 42., 69, 1946.
11. C. White, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1615, 1936.
12. А. Ф. Капустинский и В. Р. Клокман, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 259, 1943.
13. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 471, 1946.
14. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, 12, 180, 1942.
15. А. Ф. Капустинский, Acta phys. chim. URSS, 12, 164, 1942.

# К ТЕРМОХИМИИ АНТРАНИЛАТОВ*

*К. Б. Яцимирский и В. В. Харитонов*

Изучение свойств внутрикомплексных соединений имеет большое значение для различных отделов химии. Первые специфические реакции с применением органических реактивов были открыты М. А. Ильинским [1] и Л. А. Чугаевым [2] и являются типичными реакциями образования внутрикомплексных солей. Многочисленные исследования, проведенные в этой области за последние два десятилетия, открыли широкие возможности использования внутрикомплексных солей в химическом анализе.

Внутрикомплексные соли в термохимическом отношении изучены крайне недостаточно. Дальнейшее развитие химии этой группы комплексных соединений требует расширения и углубления термодинамических и термохимических исследований.

Для термохимического изучения мы выбрали антранилаты элементов средины четвертого периода со степенью окисления (+2).

Ионы $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ характеризуются одинаковым зарядом ($Z$), близкими радиусами ($r$), но различной структурой внешней электронной оболочки и различными потенциалами ионизации ($I_Z$). В связи с этим представляет значительный интерес установление зависимости стабильности антранилатов, энергии кристаллической решетки и т. д. от основных характеристик ионов ($Z$, $r$ и $I_Z$), и выяснение характера изменений термодинамических и термохимических характеристик изучаемых солей в связи с положением данных элементов в периодической системе.

## Экспериментальная часть

Исходные внутрикомплексные соли нами готовились по методу Функа и Дитта [3] и анализировались на два компонента: металл и антраниловую кислоту. Во всех случаях соли отвечали составу: $M(C_6H_4NH_2COO)_2$. (Ниже антранилаты будем условно обозначать $MAn_2$.)

Тепловые эффекты измерялись в микрокалориметре типа Шоттки [4], усовершенствованном кафедрой физической химии Ленинградского ордена Красного Знамени технологического института им. Ленсовета и нами, что дало возможность измерять малые тепловые эффекты с хорошей воспроизводимостью и небольшой относительной ошибкой измерения.

Калориметр основан на принципе термического расширения жидкостей. В качестве дилатометрической жидкости использован четыреххлористый углерод.

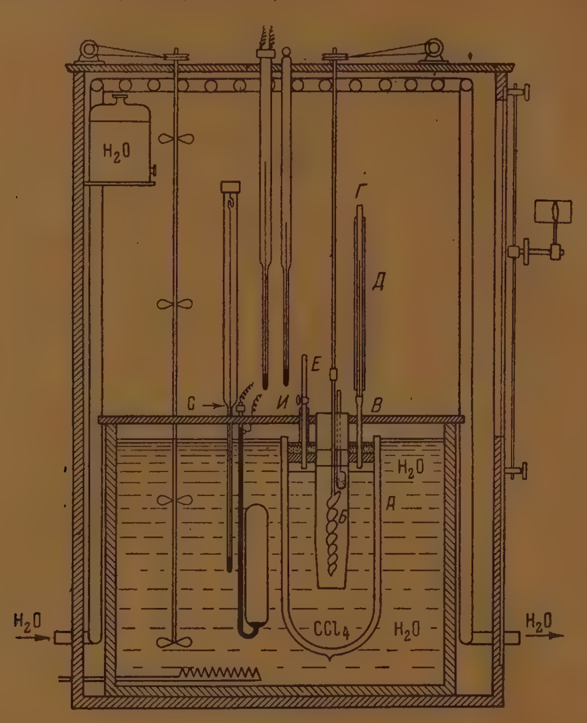
На рисунке представлена схема калориметрической установки. Калориметр *А* состоит из цилиндрического сосуда Дьюара объемом 750 мл, который на $^1/_2$ своего объема заполнен дилатометрической жидкостью и на $^1/_{10}$ — водой. В сосуде Дьюара установлен реакционный сосуд *Б* объемом 100 мл. Для улучшения условий теплообмена нижняя часть реакционного сосуда ($^1/_3$ поверхности) сделана из платины. Отвод *В*, к которому пришлифован капилляр *Г* с шкалой *Д*, и отвод *Е* с краном *И* заполнены всегда водой и работают на принципе сообщающихся сосудов.

Калориметр полностью погружен в водяной термостат. Для уменьшения величины поправки на выступающие части калориметра (ось мешалки, капилляр и т. д.) введено воздушное термостатирование. Калориметрическая установка снабжена рядом трубопроводов с системой перекрывающихся кранов, позволяющих производить промывку реакционного сосуда термостатированной водой, наполнение и опорожнение водяного термостата, а также подачу воды в холодильник воздушного термостата. Отсчеты изменения температуры производились по звонку через 30 сек. при помощи короткофокусной зрительной трубы, перемещающейся параллельно движению жидкости в капил-

* Антранилаты — соли ортоаминобензойной кислоты.

ляре. Как водяной, так и воздушный термостаты снабжены терморегуляционными приборами, дающими возможность поддерживать температуру в водяном термостате на уровне 25 ± 0,005° C и в воздушном — 25 ± 0,1° C.

Теплоемкость калориметра определялась по тепловым эффектам растворения хлористого калия в воде. Изменение температуры при растворении соли измерялось термометром Бекмана с ценой деления 0,01° C.




Тепловой эффект растворения ($Q$) расходовался на понижение температуры составных частей калориметра. Из соотношения

$$-Q = (m_1C_1 + m_2C_2 + m_3C_3 + m_4C_4 + \ldots + MC)\,\Delta t,$$

где $m_1$, $m_2$, $m_3$, $m_4$, $M$ и $C_1$, $C_2$, $C_3$, $C_4$, $C$ — массы и теплоемкости соответственно: дилатометрической жидкости, воды, стеклянных частей калориметра, платины и калориметрической жидкости; $\Delta t$ — изменение температуры.

Определена теплоемкость калориметра

$$K = m_1C_1 + m_2C_2 + m_3C_3 + m_4C_4 + \ldots,$$

$$K = \frac{Q}{\Delta t} MC$$

$$K = 122 \pm 4 \text{ кал.}$$

Полученная точность значения для $K$ вполне достаточна, что следует из анализа нижеприведенной формулы для расчета тепловых эффектов, изучаемых химических процессов.

Калибровка калориметра производилась по теплоте растворения хлористого калия в воде. В качестве калориметрического эталона мы использовали значение теплоты растворения хлористого калия в воде, предложенное К. П. Мищенко и Ю. Я. Каганович [5] для калибровки и проверки калориметрических систем, предназначенных для измерения тепловых эффектов в растворах. Калибровка сводилась к нахождению цены деления шкалы калориметра (в калориях). Точность работы характеризовалась воспроизводимостью этой величины от опыта к опыту. Навески соли составляли 0,1 — 0,3 ± 0,0001 г; навески воды — 100 ± 0,01 г.

Для внесения соли в калориметрическую жидкость применяли следующий способ: соль взвешивалась в маленькой тонкостенной стеклянной ампуле. Ампула укреплялась в фибровой втулке резиновой крышки реакционного сосуда вблизи стеклянной мешалки. Ампула поворачивалась на некоторый угол и разбивалась вращающейся от синхронного мотора мешалкой в верхней части калориметрической жидкости, что благоприятствовало быстрому растворению соли. Главный период длился 13 мин. Время же растворения соли значительно меньше. Длительность главного периода 13 мин. объясняется тем, что в системе медленно происходит теплообмен между калориметрической и дилатометрической жидкостями.

К измеренной на опыте величине изменения температуры вносились следующие поправки.

Поправка на неравномерность шкалы и капилляра. Последняя вычислялась из кривой одновременной калибровки шкалы и капилляра, проведенной по методу Гей-Люссака. Величина этой поправки не превышала 1% от величины изменения температуры.

Поправка на мертвый ход, равная 2,0%, была установлена при калибровке калориметра при различных характеристиках температурного хода.

Поправка на выступающие части калориметра сведена к незначительной величине введением воздушного термостатирования. Поправка на радиацию вычислялась по методу Реньо-Пфаундлера [6].

Среднее значение цены деления калориметра равно 0,0772 ± 0,0006 кал. Относительная ошибка измерений — 0,8%.

Для определения теплот образования антранилатов мы измерили теплоту реакции, протекающей по уравнению

$$MAn_{2\,(тв)} + 2HCl_{(aq)} = MCl + 2HAn_{aqHCl)}. \qquad (1)$$

Растворителем служила 6,24 моляльная соляная кислота (плотность 1,0960 при 25° С). Расчет тепловых эффектов растворения производился по формуле:

$$Q = \frac{q\Delta hM\,(mC + K)}{a \cdot 1000 \cdot (m_0C_0 + K)} \text{ ккал/г-моль.}$$

Таблица 1

**Теплоты реакции кристаллических антранидатов с 6,24 моляльным раствором HCl при 25° С (в калориях)**

| Формула соли | Навеска (г) | Изменение температуры с учетом поправок (делений) | Сумма поправок * (делений) | Теплота реакции (ккал/моль) | Среднее значение теплоты реакции (ккал/моль) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| $Mn(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 0,2597 | 187,3 | —8,1 | —15,98 | |
| | 0,2487 | 180,3 | —0,9 | —16,04 | —16,00 |
| | 0,3152 | 226,1 | +1,8 | —15,92 | |
| | 0,2768 | 201,0 | +2,2 | —16,06 | |
| $Fe(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 0,1804 | 88,8 | +3,9 | —11,12 | |
| | 0,3032 | 151,4 | —2,7 | —11,08 | —11,11 |
| | 0,3261 | 164,2 | —1,1 | —11,14 | |
| $Co(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 0,1042 | 76,0 | 4,1 | —14,92 | |
| | 0,1101 | 79,6 | 5,8 | —14,80 | —14,89 |
| | 0,0734 | 53,8 | —3,2 | —14,96 | |
| $Ni(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 0,1176 | 46,7 | 2,0 | —11,64 | |
| | 0,1206 | 47,4 | 3,2 | —11,53 | —11,58 |
| | 0,1308 | 51,7 | 2,9 | —11,58 | |
| $Cu(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 0,1303 | 55,9 | —2,8 | — 8,82 | |
| | 0,1432 | 61,5 | —2,4 | — 8,49 | — 8,69 |
| | 0,0738 | 31,3 | 0,0 | — 8,77 | |
| $Zn(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 0,1664 | 68,3 | —4,5 | — 8,55 | |
| | 0,1644 | 66,2 | —5,4 | — 8,38 | — 8,46 |
| | 0,2360 | 95,7 | +7,0 | — 8,45 | |
| $Cd(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 0,1721 | 97,6 | —0,2 | —13,45 | |
| | 0,1036 | 58,1 | —0,7 | —13,30 | —13,42 |
| | 0,0779 | 44,3 | 0,9 | —13,50 | |

* Алгебраическая сумма поправок на радиацию и на неравномерность шкалы и капилляра.

где $Q$ — теплота реакции (1); $q$ — цена деления шкалы калориметра; $\Delta h$ — величина подъема мениска жидкости в капилляре; $M$ — молекулярный вес антранилата; $a$ — навеска антранилата; $m_0$, $m$ и $C_0$, $C$ — массы и теплоемкости соответственно: калориметрической жидкости при калибровке калориметра и при изучаемом процессе. $C$ для 6,24 моляльной кислоты взята из физико-химических таблиц Ландольта-Бернштейна [7]; $K$ — теплоемкость калориметра.

Результаты измерений приводятся в табл. 1.

Мы также измерили теплоты реакций:

$$MCl_2 \cdot nH_2O_{(кр)} + HCl_{(aq)} = MCl_{2\,(aqHCl)} - nH_2O. \quad (2)$$

На основании изученных данных теплот растворения $MCl_2 \cdot nH_2O_{(кр)}$ вычислили теплоты образования $MCl_{2(aqHCl)}$. Полученные результаты помещены в табл. 2.

Таблица 2

**Теплоты растворения хлоридов в 6,24 моляльном растворе соляной кислоты при 25° С**

| Формула соли | Навеска (г) | Изменение температуры с учетом поправки (делений) | Сумма поправок * (делений) | Теплота реакции (ккал/моль) | Среднее значение теплоты реакции (ккал/моль) | $\Delta H_{MCl_2(aqHCl)}$ (ккал) | $\Delta H_{MCl_2(aq)}$ (ккал) | Разность теплоты образования хлорида в соляной кислоте и воде (ккал) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ | 0,6886 | —270,9 | 13,7 | 5,27 | | | | |
| | 0,4984 | —191,1 | 17,0 | 5,26 | 5,25 | —122,0 | —128,7 | 6,7 |
| $FeCl_2$ | 0,5172 | —195,8 | 14,1 | 5,21 | | | | |
| | — | — | — | — | 11,0 | — 93,1 | —100,0 | 6,9 |
| $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ | 0,6349 | —373,1 | — 3,7 | 9,48 | | | | |
| | 0,4810 | —274,9 | 15,2 | 9,44 | 9,43 | — 88,9 | — 95,4 | 6,5 |
| | 0,5620 | —326,7 | —23,7 | 9,37 | | | | |
| $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | 0,6205 | —293,0 | 21,0 | 7,79 | | | | |
| | 0,5812 | —281,3 | 2,5 | 7,78 | 7,76 | — 87,7 | —94,2 | 6,5 |
| | 0,5095 | —238,1 | 16,5 | 7,72 | | | | |
| $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ | 0,6351 | —193,4 | 6,1 | 3,60 | | | | |
| | 0,6910 | —219,8 | —12,5 | 3,74 | 3,65 | — 56,7 | — 64,3 | 7,5 |
| | 0,7088 | —221,5 | — 5,5 | 3,60 | | | | |
| $ZnCl_2$ | 0,4962 | 450,0 | —21,5 | —8,38 | | | | |
| | 0,5211 | 478,9 | —13,2 | —8,48 | —8,43 | —107,7 | —115,3 | 7,6 |
| | 0,5188 | 473,8 | — 6,1 | —8,43 | | | | |
| $CdCl_2 \cdot 2^1/_2 H_2O$ | 0,6960 | —158,9 | 9,2 | 3,60 | | | | |
| | 0,7102 | —171,4 | 10,7 | 3,79 | 3,70 | — 95,4 | — 96,2 | 0,8 |
| | 0,7822 | —183,6 | 6,6 | 3,70 | | | | |

* Алгебраическая сумма поправок: на радиацию и на неравномерность шкалы и капилляра.

## Обсуждение результатов

В столбце 7 табл. 2 приведены вычисленные из теплоты растворения $MCl_2 \cdot nH_2O_{(кр)}$ в $HCl_{(aq)}$ теплоты образования $MCl_{2\,(aqHCl)}$: в столбце 8, табл. 2 приведены табличные данные теплот образования $MCl_{2\,(aq)}$. Сравнивая эти теплоты в ряду изучаемых ионов, мы убедились, что разность между теплотой образования хлорида в водном растворе и в растворе соляной кислоты остается величиной постоянной, равной

$$\Delta H_{MCl_2\,(aq\,HCl)} = \Delta H_{MCl_2\,(aq)} - 7,0 \pm 0,4 \text{ ккал}.$$

Соли кадмия составляют исключение.

Воспользовавшись табличными данными по теплотам образования хлорида железа в водном растворе ($\Delta H_{FeCl_2\,(aq)}$) и установленной выше зависимостью, мы оценили теплоту образования хлорида железа в соляной кислоте — $\Delta H_{FeCl_2\,(aqHCl)}$ и вычислили, затем, теплоту растворения $FeCl_{2\,(кр)}$ в $HCl_{(aq)}$, которая оказалась равной + 11,0 ккал.

Теплотами реакций (1) и (2) мы воспользовались для вычисления теплот образования кристаллических антранилатов при стандартных условиях. Теплоты образования веществ, участвующих в реакциях, взяты из справочника [8]. Вычисленные теплоты образования антранилатов приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Относительные значения теплот образования кристаллических антранилатов при стандартных условиях**

| Формула соли | $\Delta H° +$ const* (ккал) |
|---|---|
| $Mn(C_6H_4NH_2COO)_2$ | —29,6 |
| $Fe(C_6H_4NH_2COO)_2$ | — 6,7 |
| $Co(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 2,4 |
| $Ni(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 0,2 |
| $Cu(C_6H_4NH_2COO)_2$ | 28,3 |
| $Zn(C_6H_4NH_2COO)_2$ | —22,9 |
| $Cd(C_6H_4NH_2COO)_2$ | — 5,6 |

* const = $\Delta H^0{}_{2HAn(aqHCl)}$ (теплота образования антраниловой кислоты в $HCl_{aq}$).

Исходя из значений теплот образования антранилатов, мы оценили энергию кристаллической решетки их. Под энергией решетки антранилата мы подразумеваем изменение теплосодержания при переходе от твердой соли к ионному газу, состоящему из тех же ионов, что и кристалл:

$$MAn_{2\,(кр)} = M^{2+}_{(г)} + An^{-}_{(г)}\, U_к,$$

$$U_к = \Delta H^0_{M^{2+}} + \Delta H^0_{2An} - \Delta H^0_{MAn_2\,(кр)},$$

$\Delta H^0_{M^{2+}}$ — теплота образования газообразного катиона. Значения $\Delta H^0_{M^{2+}}$ взяты из [9]; $\Delta H^0_{An} =$ const — теплота образования газообразного антранилат-иона; $\Delta H^0_{MAn_2\,(кр)}$ — теплота образования кристаллического антранилата.

Таблица 4

**Относительные значения энергии кристаллической решетки антранилатов**

| | $MAn_2$ | $FeAn_2$ | $CoAn_2$ | $NiAn_2$ | $CuAn_2$ | $ZnAn_2$ | $CdAn_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $U$ — const * | 629,9 | 656,6 | 672 | 684 | 696,4 | 682,3 | 627,1 |

* const = $\Delta H^0{}_{An}$ (теплота образования газообразного антранилат-иона).

Значения для $U_к$ — const, помещенные в табл. 4, указывают, что относительные значения энергии решетки антранилатов в ряду $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $CO^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ нарастают от $Mn^{2+}$ к $Cu^{2+}$ и, начиная с $Zn^{2+}$, резко

уменьшаются, т. е. максимум приходится на $Cu^{2+}$. Потенциалы ионизации ($I_Z$), характеризующие стабильность комплекса и зависящие от структуры внешней электронной оболочки, возрастают в этом ряду в той же последовательности. Устойчивость комплексов нарастает слева направо по мере увеличения числа $d$-электронов и, достигнув максимума, резко падает, начиная с элемента, у которого имеется 10 $d$-электронов (18-электронный слой).

Аналогичная закономерность в этом ряду была установлена А. А. Гринбергом и одним из нас [10] на аквокомплексах, аммиакатах, аминатах и оксалатных комплексах.

## Выводы

1. Определены теплоты реакции с 6,24 моляльным раствором HCl для следующих кристаллических соединений: $Mn(C_6H_4NH_2COO)_2$, $Fe(C_6H_4NH_2COO)_2$, $Co(C_6H_4NH_2COO)_2$, $Ni(C_6H_4NH_2COO)_2$, $Cu(C_6H_4NH_2COO)_2$, $Zn(C_6H_4NH_2COO)_2$ и $Cd(C_6H_4NH_2COO)_2$.

2. Определены теплоты растворения в 6,24 моляльном растворе HCl для кристаллических соединений: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $COCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$ и $CdCl_2 \cdot 2^1/_2H_2O$. Оценена теплота растворения $FeCl_2$ в 6,24 моляльном растворе HCl.

3. Для солей, перечисленных в п. 1, вычислены относительные значения теплоты образования и энергии кристаллической решетки, и показано, что значения этих величин для антранилатов в ряду; $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ возрастают от $Mn^{2+}$ к $Cu^{2+}$ и, начиная с $Zn^{2+}$, резко уменьшаются, т. е. максимум этих величин приходится на $Cu^{2+}$.

Химико-технологический институт
Кафедра аналитической химии
Иваново

Поступила
9.VII.1952

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ильинский, Ber., 17, 2592, 1884.
2. Л. А. Чугаев, Ber., 39, 3382, 1906.
3. H. Funk и M. Ditt, Zs. anal. Chem., 93, 141, 1933.
4. H. Schottky, Zs. phys. Chem., 64, 425, 1908.
5. К. П. Мищенко, Ю. Я. Каганович, Журн. прикл. химии, 10, 1078, 1949.
6. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Госхимиздат, 1934.
7. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, B. 2, 1261, 1923.
8. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
9. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1951, стр. 100.
10. А. А. Гринберг, К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 211, 1952.

# ТЕОРИЯ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА

## VI. О ВАЛЕНТНОСТИ АНИОНОВ В СТЕКЛЯННОЙ ФАЗЕ

*Б. П. Никольский*

1. В предыдущих статьях этой серии [1—4] была развита теория стеклянного электрода, основанная на предположении о том, что между стеклом и раствором происходит обмен ионами натрия и водорода:

$$GH + Na^+ \rightleftarrows GNa + H^+, \qquad (1)$$

где G обозначает анион стеклянной фазы. Равновесие этого процесса обмена определяется по закону действия масс уравнением:

$$k = \frac{N_{Na} a_H}{N_H a_{Na}}, \qquad (2)$$

где $k$ — константа равновесия (обмена), $N_H$ и $N_{Na}$ — концентрации обменных ионов $H^+$ и $Na^+$ в стеклянной фазе (в поверхностном слое, находящемся в равновесии с раствором), $a_H$ и $a_{Na}$ — активности ионов водорода и натрия в растворе.

В уравнениях (1) и (2) в скрытом виде содержится предположение о том, что анионы $G^-$ в стеклянной фазе одновалентны. Это предположение входит, таким образом, и в конечные уравнения теории, выражающие связь между потенциалом стеклянного электрода и активностями ионов водорода и натрия в растворе. Сказанное в равной мере относится как к первоначальной теории [1], так и к обобщенной теории [4]. Ниже будет показана справедливость этого предположения.

2. Можно считать установленным [1], [3], что стеклянный электрод обладает следующими свойствами.

а) В кислой и слабо щелочной областях стеклянный электрод ведет себя, как водородный электрод. В этих условиях потенциал стеклянного электрода не зависит от концентрации ионов натрия в растворе.

б) В сильно щелочной области стеклянный электрод ведет себя, как натриевый электрод. В этих условиях потенциал стеклянного электрода не зависит от концентрации водородных ионов в растворе.

3. Если предположить, что анионы стекла не одновалентны, а $z$-валентны, то для обмена ионов водорода и натрия вместо уравнения (1) получится

$$GH_z + zNa^+ \rightleftarrows GNa_z + zH^+, \qquad (3)$$

а вместо уравнения (2)

$$k = \frac{N_{Na}}{N_H}\, \frac{a_H^z}{a_{Na}^z}. \qquad (4)$$

Отсюда

$$k\left(\frac{a_{Na}}{a_H}\right)^z = \frac{N_{Na}}{N_H} = \frac{N^0 - N_H}{N_H} = \frac{N^0}{N_H} - 1, \qquad (5)$$

где $N^0 = N_H + N_{Na}$ — суммарная концентрация ионов натрия и водорода или равная ей эквивалентная концентрация анионов в стеклянной фазе.

Из уравнения (5) получается

$$\frac{a_{\mathrm{H}}}{N_{\mathrm{H}}} = \frac{a_{\mathrm{H}}^{z} + k a_{\mathrm{Na}}^{z}}{N^{0} a_{\mathrm{H}}^{z-1}}. \qquad (6)$$

Потенциал стеклянного электрода $\varphi$ связан с активностью ионов водорода в растворе соотношением (1):

$$\varphi = \varphi_1^0 + \vartheta \lg \frac{a_{\mathrm{H}}}{N_{\mathrm{H}}}, \qquad (7)$$

где $\varphi_1^0$ — константа, а $\vartheta = \frac{RT}{96500} \cdot 2{,}3$. Из (6) и (7) следует

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg \frac{a_{\mathrm{H}}^{z} + k a_{\mathrm{Na}}^{z}}{a_{\mathrm{H}}^{z-1}}, \qquad (8)$$

где $\varphi^0 = \varphi_1^0 - \vartheta \lg N^0 = \mathrm{const}$.

4. В кислых и слабо щелочных растворах, в которых $a_{\mathrm{H}}^{z} \gg k a_{\mathrm{Na}}^{z}$ (для обычных электродных стекол), уравнение (8) переходит в уравнение:

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg a_{\mathrm{H}}. \qquad (9)$$

Это уравнение совпадает с тем, которое выведено в предположении одновалентности анионов [1] и правильно выражает поведение стеклянного электрода в кислых и слабо щелочных растворах.

5. Однако для сильно щелочных растворов, в которых $a_{\mathrm{H}}^{z} \ll k a_{\mathrm{Na}}^{z}$, получается иная картина. В этом случае уравнение (8) переходит в

$$\varphi = \varphi^0 + \vartheta \lg k + z \vartheta \lg a_{\mathrm{Na}} - (z - 1)\vartheta \lg a_{\mathrm{H}}. \qquad (10)$$

Из уравнения (10) вытекает для сильно щелочных растворов:

а) Угловой коэффициент прямой, выражающей зависимость $\varphi$ от $\lg a_{\mathrm{Na}}$ при $\mathrm{pH} = \mathrm{const}$, равен $z\vartheta$.

б) При $a_{\mathrm{Na}} = \mathrm{const}$, $\varphi = \mathrm{const} - (z-1)\vartheta \lg a_{\mathrm{H}}$, т. е. потенциал стеклянного электрода в сильно щелочной области должен зависеть от pH.

Опыт показывает [3], что в этих условиях:

а) Угловой коэффициент прямой, выражающей зависимость $\varphi$ от $\lg a_{\mathrm{Na}} N$, равен $\vartheta$.

б) При $a_{\mathrm{Na}} = \mathrm{const}$, $\varphi$ не зависит от pH.

Очевидно, что выводы только что сделанные на основании предположения о многовалентности анионов в стеклянной фазе, находятся в противоречии с опытом. Это противоречие исчезает только в том случае, если в уравнениях (8) и (10) $z = 1$, т. е. в том случае, если анионы стеклянной фазы одновалентны.

Обобщенная теория стеклянного электрода (4) приводит к такому же точно выводу.

## Выводы

Показано, что предположение о многовалентности анионов в стеклянной фазе стеклянного электрода приводит к противоречию с опытом.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 9. VII. 1952

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 10, 495, 1937.
2. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, 10, 504, 1937.
3. Б. П. Никольский и Т. А. Толмачева, Журн. физ. химии, 10, 513, 1937.
4. Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 27, 719, 1953.

# О ПОДСЧЕТАХ ВЫХОДА РЕАКЦИИ НА ОСНОВАНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПО КРИОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ В РАСТВОРАХ

*Н. А. Измайлов*

В предыдущем исследовании [1] были сформулированы особенности физико-химического анализа в растворах, основанного на том, что об изменении активности растворенных веществ судят по изменению активности растворителя. Особенности такого физико-химического анализа состоят в том, что термодинамические свойства растворов (упругость пара, осмотическое давление, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания) не зависят от природы растворенных веществ, а только от их активности, а в случае идеальных растворов от их фактической моляльности (от числа частиц).

В работе было показано, что исследование взаимодействия в растворах позволяет иначе подойти к пониманию отклонения от аддитивности, подразумевая под отклонением от аддитивности различие в свойствах системы после реакции и до реакции, но после смешения компонентов. Если свойства компонентов не изменяются с взаимным разведением, то такой способ подсчета отклонения от аддитивности не отличается от обычного, при котором исходные свойства системы получаются простым суммированием произведений из величин свойств компонентов до смешения на их молярные доли.

Исследование двухкомпонентных систем в растворе позволяет проследить за изменением свойств компонентов при смешении и построить диаграммы отклонения от аддитивности в указанном смысле. В этой и в ряде других работ было показано преимущество такого метода определения отклонения от «аддитивности» от обычного метода. Особенно хорошие результаты были получены при применение такого подсчета отклонения от аддитивности при построении диаграммы физико-химического анализа по криоскопическим данным [1—4]. В этом случае величины рассчитанного понижения температуры замерзания $\Delta t_{\text{р}}$, экспериментально наблюдаемого понижения температуры замерзания $\Delta t_{\text{эксп}}$ и разница между ними $\Delta$ прямо пропорциональны соответственно: числу частиц в реакционной смеси после смешения, но до реакции; числу частиц в смеси, находящейся в равновесии после реакции и разности между ними. Величина $\Delta$ указывает на изменение числа частиц в результате протекающей химической реакции. Для перехода от этих величин $\Delta t_{\text{р}}$; $\Delta t_{\text{эксп}}$; $\Delta = \Delta t_{\text{р}} - \Delta t_{\text{эксп}}$ к числу частиц (до реакции, но после смешения $\sum n_{\text{р}}$; после реакции $\sum n_{\text{эксп}}$; $\Delta \sum n$ — разница между ними), необходимо разделить эти величины на криоскопическую постоянную $\mathcal{E}_g$ (для бензола — 5,13°C).

Как указывалось в этой работе, величина $\Delta = \Delta t_{\text{р}} - \Delta t_{\text{эксп}}$ или величина $\Delta \sum n = \sum n_{\text{р}} - \sum n_{\text{эксп}}$ пропорциональны выходу реакции. Однако, как показало дальнейшее исследование этого вопроса, фактор пропорциональности не всегда остается постоянным при изменении соотношения в реагирующих компонентах. В результате этого форма кривой $\Delta \sum n$ состав или $\Delta$ — состав могут существенно отличаться от кривых выхода реакции — состав.

Рассмотрим подробнее, что представляет собой величина отклонения от аддитивности $\Delta\sum n$ диаграммы $\Delta\sum n$ — состав, полученная путем вычитания $\sum n_{\text{эксп}}$ 1) из постоянной общей моляльности $\sum n$, 2) из суммарной моляльности $\sum n_{\text{адд}}$, полученной по обычному методу подсчета аддитивной суммы, и 3) из общей моляльности, подсчитанной по нашему методу $\sum n_{\text{р}}$.

Рассмотрим случай, когда соединение образуется в соотношении один к одному. Если компоненты не ассоциированы, подсчеты отклонения от «аддитивности» по нашему методу не отличаются от обычных подсчетов отклонения от аддитивности и представляют отклонения от теоретической прямой — изоконцентраты двухкомпонентной системы. В этом случае

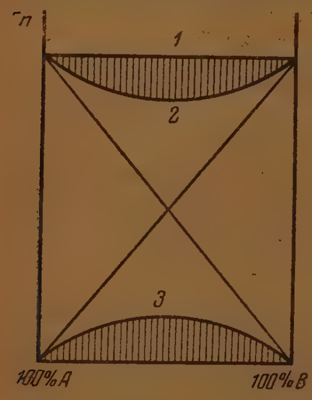



Рис. 1. График зависимости $\Sigma n_{\text{р}}$ (кривая 1), $\Sigma n_{\text{эксп}}$ (кривая 2) и $\Delta\Sigma n$ (кривая 3) от состава раствора при постоянной общей моляльности

$$\sum n = c_A + c_B = \text{const},$$

$$\sum n_{\text{эксп}} = c_A^* + c_B^* + c_{AB},$$

$$\Delta\sum n = \sum n - \sum n_{\text{эксп}} = (c_A - c_A^*) + + (c_B - c_B^*) - c_{AB} \quad (1)$$

В этих уравнениях $c_A$ и $c_B$ — исходные концентрации компонентов, $c_A^*$ и $c_B^*$ — равновесные концентрации, $c_{AB}$ — концентрация образовавшегося соединения. Так как $c_A - c_A^* = c_{AB}$ и $c_B - c_B^* = c_{AB}$, изменение числа частиц равно выходу реакции: $\Delta\sum n = c_{AB} + c_{AB} - c_{AB} = c_{AB}$. Графически это изображено на рис. 1. Заштрихованная область непосредственно дает выход реакции в ординате $\sum n$ и $\Delta\sum n$. Таким образом, все три способа подсчета отклонения от аддитивности совпадают между собой и дают непосредственно выход реакции. Следует отметить, что в этом случае разность между исходным числом частиц после смешения и общим числом частиц после реакции равна разности между общим числом частиц после реакции и числом непрореагировавших частиц. Действительно, если

$$\sum n = c_A + c_B \text{ — число молей до реакции,}$$

$$\sum n_{\text{эксп}} = c_A^* + c_B^* + c_{AB} \text{ — число молей после реакции,}$$

$$\sum n_{\text{к}} = c_A^* + c_B^* \text{ — число молей непрореагировавших веществ после}$$

реакции, то

$$\sum n - \sum n_{\text{эксп}} = \sum n_{\text{эксп}} - \sum n_{\text{к}} = c_{AB}, \quad (2)$$

так как $c_A - c_A^* = c_{AB}$ (рис. 2).

Можно показать также, что разница между числом частиц до и после реакции при образовании соединения состава $AB_2$ равна удвоенному выходу реакции при всех соотношениях компонентов $A$ и $B$, т. е. $\sum n - \sum n_{\text{эксп}} = 2c_{AB_2}$, так как в этом случае $c_B - c_B^* = 2c_{AB_2}$. Однако и в этом случае разница между

$$\sum n_{\text{эксп}} - \sum n_{\text{к}} = (c_A^* + c_B^* + c_{AB_2}) - (c_A^* + c_B^*) = c_{AB_2} \quad (3)$$

равна выходу реакции.

Таким образом, при взаимодействии не ассоциированных компонентов разница в числе молекул до и после реакции или равна выходу (при составе соединения один к одному), или равна удвоенному выходу (при составе соединения один к двум и т. д.). Следовательно, максимум на диаграмме отклонение от аддитивности — состав будет соответствовать соотношению компонентов, равному отношению стехиометрических коэффициентов реакций, так как, согласно Н. И. Степанову [5], максимальный выход соответствует этому соотношению компонентов.

Проследим теперь, как при взаимодействии ассоциированных компонентов будут относиться к выходу реакции: 1) разница между формальной постоянной суммарной и экспериментально наблюдаемой молярностью после реакции $\sum n - \sum n_{\text{эксп}}$; 2) разница между числом молекул до реакции, подсчитываемым суммированием произведений из молярных долей на исходную моляльность компонентов, и экспериментально наблюдаемой моляльностью после реакции $\sum n_{\text{адд}} - \sum n_{\text{эксп}}$ (обычное отклонение от аддитивности), и 3) разница между моляльностью до реакции, но после смешения, и экспериментально наблюдаемой моляльностью после реакции $\sum n_{\text{р}} - \sum n_{\text{эксп}}$ (отклонение от аддитивности в нашем смысле).

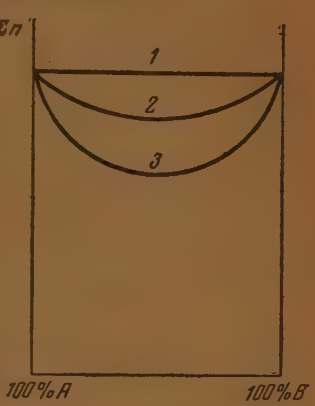



Рис. 2. Зависимость величины $\Sigma n$ (кривая *1*), $\Sigma n_{\text{эксп}}$ (кривая *2*) и $\Sigma n_k$ (кривая *3*) от состава. Площади, ограниченные *1* и *2* линиями и *2* и *3* линиями, равны между собой

Такой подсчет может быть произведен, если заменить во всех случаях числа молекул каждого компонента его концентрацией, умноженной на соответствующий коэффициент ассоциации, равный отношению экспериментально найденной концентрации к формальной концентрации вещества в растворе $f = \frac{\Sigma n_{\text{эксп}}}{\Sigma n}$. Данные о коэффициентах ассоциации определяются из криоскопических исследований отдельных компонентов в растворах при различных концентрациях *.

Рассмотрим первый случай для образования соединений состава $AB$ (рис. 3). В этом случае исходная суммарная концентрация равна формальной постоянной концентрации $\sum n = c_A + c_B = \text{const}$, где $c_A$ и $c_B$ — исходные формальные концентрации компонентов. Суммарная концентрация веществ после реакции, подсчитанная из понижения температуры

* В этих и в последующих выражениях приняты следующие обозначения: $c_A$ и $c_B$ — исходные концентрации компонентов $A$ и $B$ в смеси до реакции; $\overset{*}{c}_A$ и $\overset{*}{c}_B$ — равновесные концентрации компонентов $A$ и $B$ после реакции $c_{AB}$ (или соответственно $c_{AB}$, $c_{AB_2}$ и т. д.) — концентрация продукта реакции; $\Sigma n_{\text{эксп}}$ — экспериментально полученная на основании криоскопических данных суммарная концентрация раствора; $\Sigma n$ — формальная постоянная суммарная концентрация раствора; $\Sigma n_{\text{к}}$ — суммарная концентрация не прореагировавших веществ после реакции; $\Sigma n_{\text{адд}}$ — суммарная концентрация, подсчитанная по правилу аддитивности без учета изменения ассоциации при смешении; $\Sigma n_{\text{р}}$—суммарная концентрация после смешения, но до реакции, подсчитанная с учетом изменения степени ассоциации при смешении; $f_A^{\text{исх}}$ и $f_B^{\text{исх}}$ — коэффициенты ассоциации веществ $A$ и $B$ до смешения; $f_A$ и $f_B$— коэффициенты ассоциации вещества $A$ и $B$ после смешения; $\overset{*}{f}_A$ и $\overset{*}{f}_B$ — коэффициенты ассоциации веществ $A$ и $B$ после реакции в равновесном растворе; $f_q$ — коэффициенты ассоциации образованного соединения. Все концентрации даны в молях на 1000 г растворителя.

замерзания $\sum n_{\text{эксп}} = \frac{\theta}{\mathcal{E}_g}$, равна сумме всех частиц после реакции, т. е. в случае ассоциированных веществ, например в димеры, она равна

$$\sum n_{\text{эксп}} = [A^*] + [A_2^*] + [B^*] + [B_2^*] + [AB], \tag{4}$$

где $[A^*]$ и $[A_2^*]$ — концентрации мономеров и димеров компонента $A$ после реакции, $[B^*]$ и $[B_2^*]$ — концентрации мономеров и димеров компонента $B$ после реакции, $[AB] = c_{AB}$ — концентрации образованного продукта реакции, т. е. выход реакции. Суммарные концентрации мономеров и димеров компонента $A$ и компонента $B$ могут быть выражены через соответствующие концентрации компонентов $A$ и $B$ после реакции $c_A^*$ и $c_B^*$, умноженные на коэффициенты ассоциаций $f_A^*$ и $f_B^*$, т. е. $[A^*] + [A_2^*] = c_A^* f_A^*$ и $[B^*] + [B_2^*] = c_B^* f_B^*$, тогда $\sum n_{\text{эксп}}$ выразится $\sum n_{\text{эксп}} = c_A^* f_B^* + c_B^* f_B^* + c_{AB}$, если образованное соединение $AB$ не ассоциировано. Разница

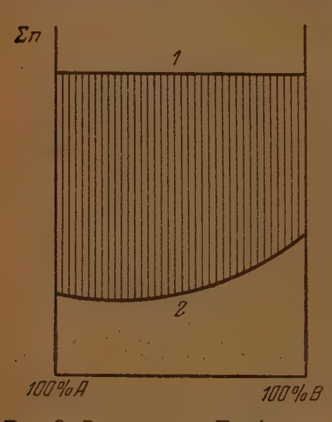


Рис. 3. Зависимость $\Sigma n$ (кривая 1) и $\Sigma n_{\text{эксп}}$ (кривая 2) от состава при взаимодействии ассоциированных компонентов. Заштрихованная область равна разности $\Sigma n - \Sigma n_{\text{эксп}}$

$$\sum n - \sum n_{\text{эксп}} = c_A + c_B - (c_A^* f_B^* + c_B^* f_B^* + c_{AB}) \tag{5}$$

Если теперь учесть, что при образовании соединения состава $AB$

$$c_A - c_A^* = c_{AB}; \; c_B - c_B^* = c_{AB},$$

то уравнение (5) может быть представлено так:

$$\sum n - \sum n_{\text{эксп}} = c_A + c_B - (c_A - c_{AB}) f_A^* - (c_B - c_{AB}) f_B^* - c_{AB}.$$

После преобразования получим

$$\sum n - \sum n_{\text{эксп}} = c_A (1 - f_A^*) + c_B (1 - f_B^*) + c_{AB} (f_A^* + f_B^* - 1). \tag{6}$$

Уравнение можно представить также в виде

$$\sum n - \sum n_{\text{эксп}} = c_A^* (1 - f_A^*) + c_B^* (1 - f_B^*) + c_{AB}, \tag{7}$$

если заменить все концентрации на равновесные концентрации $c^*$.

Легко видеть, что уравнения (6) и (7) действительно дадут выход реакции, если компоненты $A$ и $B$ неассоциированы, так как в этом случае $f_A^* = f_B^* = 1$, и оба уравнения придут к виду:

$$\sum n - \sum n_{\text{эксп}} = c_{AB}.$$

Если же один или оба компонента ассоциированы, то $\sum n - \sum n_{\text{эксп}}$ не представляет выхода реакции и непропорциональна ему даже в случае, если эти коэффициенты ассоциации не изменяются в исследуемой области концентрации компонентов, так как величина $\sum n - \sum n_{\text{эксп}}$ включает также различие между формальной концентрацией вещества после реакции $c^*$ и фактической концентрацией молекул после реакции $c^* f^*$ для каждого компонента.

Рассмотрим аналогичным путем, что представляет собой разница между обычной аддитивной суммой молекул $\sum n_{адд}$, подсчитанной из криоскопических данных для исходных концентраций компонентов до смешения, и экспериментальной суммой частиц после реакции $\sum n_{эксп}$.

В этом случае, исходная суммарная концентрация $\sum n_{адд} = c_A f_A^{исх} + c_B f_B^{исх}$ представляет сумму произведений из концентраций компонентов после смешения на коэффициенты ассоциации до смешения $f^{исх}$. Таким образом, аддитивная сумма представляет собой явно формальную величину.

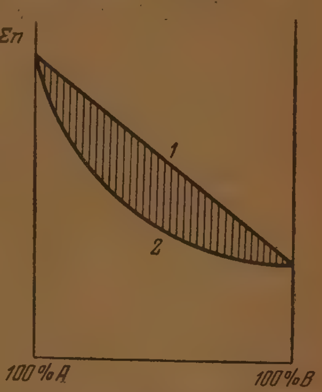



Рис. 4. Зависимость $\Sigma n_{адд}$ — (кривая *1*) и $\Sigma n_{эксп}$ (кривая *2*) от состава. Заштрихованная область равна разности между ними и характеризуется уравнениями (9) или (10)

Разность между этой суммарной концентрацией $\sum n_{адд}$, графически представленной прямой линией, и суммарной концентрацией после реакции $\sum n_{эксп}$, изображена на рис. 4 заштрихованной областью. Разница между этой аддитивной суммой $\sum n_{адд}$ и равновесной суммарной концентраций выразится

$$\sum n_{адд} - \sum n_{эксп} = c_A f_A^{исх} + c_B f_B^{исх} - (c_A^* f_A^* + c_B^* f_B^* + c_{AB}), \qquad (8)$$

после замены

$$c_A = c_A^* + c_{AB} \text{ и } c_B = c_B^* + c_{AB},$$

получим

$$\sum n_{адд} - \sum n_{эксп} = c_A^* (f_A^{исх} - f_A^*) + c_B (f_B^{исх} - f_B^*) + c_{AB} (f_A^{исх} + f_B^{исх} - 1) \qquad (9)$$

или, заменив

$$c_A^* = c_A - c_{AB};\ c_B^* = c_B - c_{AB},$$

получим

$$\sum n_{адд} - \sum n_{эксп} = (f_A^{исх} - f_A^*)\, c_A + (f_B^{исх} - f_B^*)\, c_B + (f_A^{исх} + f_B^{исх} - 1)\, c_{AB}. \qquad (10)$$

Таким образом, разница между аддитивной суммой и экспериментальной равновесной суммой не равна выходу. Как и в первом случае, если компоненты не ассоциированы, т. е., если все коэффициенты $f = 1$, уравнения (9) и (10) приходят к виду $\sum n_{адд} - \sum n_{эксп} = c_{AB}$ и, следовательно, разность равна выходу реакции. Если степень ассоциации компонентов не изменяется в исследуемом диапазоне концентрации (от исходной концентрации перед смешением до равновесной), т. е. если $f^{исх} = f^*$, то все множители $(f^{исх} - f^*) = 0$, и оба уравнения переходят в уравнение

$$\sum n_{адд} - \sum n_{эксп} = (f_A^{исх} + f_B^{исх} - 1)\, c_{AB}.$$

В этом случае разность между аддитивной суммой и экспериментальной пропорциональна выходу с постоянным коэффициентом пропорциональности $f_A^{исх} + f_B^{исх} - 1$ и положение максимума на диаграмме указывает на стехиометрические коэффициенты реакции: только в частном случае, когда коэффициенты $f_A^{исх}$ и $f_B^{исх}$ окажутся равными 0,5, множитель $(f_A^{исх} + f_B^{исх} - 1) = 0$, и реакция протекает без изменения числа частиц:

$\sum n_{адд} - \sum n_{эксп} = 0$. Это соответствует реакциям типа $A_2 + B_2 = 2AB$, за ходом которых нельзя следить по изменению числа частиц.

Рассмотрим теперь, чему равна разность между числом частиц до начала реакции, но после смешения, и числом частиц после реакции. Для этого суммарную концентрацию $\sum n_р = [A] + [A_2] + [B] + [B_2]$ до реакции, но после смешения, представим в виде суммы произведений концентраций после взаимного разведения на коэффициенты ассоциации, соответствующих этим концентрациям $\sum n_р = c_A f_A + c_B f_B$, так как $[A] + [A_2] = c_A f_A$ и $[B] + [B_2] = c_B f_B$.

Тогда разность между $\sum n_р - \sum n_{эксп}$ (графически изображенная заштрихованной областью) (рис. 5) определяется уравнением

$$\sum n_р - \sum n_{эксп} = c_A f_A + c_B f_B - (c_A^* f_A^* + c_B^* f_B^* + c_{AB}). \quad (11)$$

Замечая, что $c_A = c_A^* + c_{AB}$; $c_B^* = c_B + c_{AB}$ и подставляя в уравнение, имеем

$$\sum n_р - \sum n_{эксп} = (f_A + f_B - 1)\, c_{AB} + c_A^* (f_A - f_A^*) + c_B^* (f_B - f_B^*) \quad (12)$$

или, заменяя $c_A^* = c_A - c_{AB}$ и $c_B^* = c_B - c_{AB}$, имеем

$$\sum n_р - \sum n_{эксп} = (f_A^* + f_B^* - 1)\, c_{AB} + c_A (f_A - f_A^*) + c_B (f_B - f_B^*). \quad (13)$$

Легко видеть, что величина $\sum n_р - \sum n_{эксп}$ будет равна выходу, если реагирующие компоненты неассоциированы, уравнения (12) и (13) превратятся в уравнение $\sum n_р - \sum n_{эксп} = c_{AB}$. Можно показать, что выражение $\sum n_р - \sum n_{эксп}$, в отличие от предыдущих, в большем числе случаев будет пропорционально выходу реакции. Действительно, уравнение (12) превратится в уравнение $\sum n_р - \sum n_{эксп} = (f_A + f_B - 1)\, c_{AB}$ во всех случаях, когда степень ассоциации реагирующих веществ не изменится в результате уменьшения концентрации, в связи с происходящей реакцией, так как тогда величины $f_A - f_A^*$ и $f_B - f_B^*$ будут равны нулю. Сравнение выражения (12) с выражением (10) показывает, что разница между рассчитанной суммой и экспериментальной $\sum n_р - \sum n_{эксп}$ в большей степени приближается к величине, пропорциональной выходу реакции, чем величина разности $\sum n_{адд} - \sum n_{эксп}$. Действительно, в первом случае для этого необходимо, чтобы коэффициенты $f_A$ и $f_B$ были неизмененными только в диапазоне: начальная концентрация после смешения — концентрация после реакции, т. е. в сравнительно малом диапазоне концентраций. Во втором случае необходимо, чтобы коэффициенты $f_A$ и $f_B$ не изменялись бы в заметно большем диапазоне концентраций: начальная концентрация до смешения — равновесная концентрация.

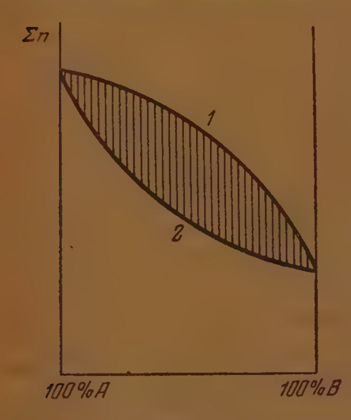



Рис. 5. Зависимость $\Sigma n_р$ (кривая 1) и $\Sigma n_{эксп}$ (кривая 2) от состава. Заштрихованная область равна разности между ними и определяется уравнениями (12) и (13)

Таким образом, из всех трех методов подсчета отклонения между величинами, характеризующими исходное состояние системы и конечное

состояние системы, последний метод подсчета дает величину в наибольшей степени приближающуюся к величине, пропорциональной выходу реакции. В этом последнем методе разность в коэффициентах ассоциации соответствует наименьшему изменению в концентрациях реагирующих веществ, так как изменение их концентраций с разведением уже учтено при подсчете $\sum n_р$.

Во всех случаях, кроме равенства факторов $f_A$ и $f_B$ единице или их неизменности в пределах изменения концентрации, члены $c_A^*(f_A - f_A^*)$ и $c_A(f_A - f_A^*)$ и соответствующие им члены для компонента $B$ приобретают, как правило, отрицательное значение, так как $f_A^* > f_A$ и соответственно $f_B^* > f_B$. Эти члены искажают пропорциональность между $\sum n_р - \sum n_{эксп}$ и выходом реакции. Искажение тем меньше, чем ближе коэффициенты $f$ и $f^*$ между собой.

Рассмотрим, как изменится пропорциональность между выходом $c_{AB}$ и исследуемой величиной $\sum n_р - \sum n_{эксп}$ при неизменных и переменных коэффициентах $f_A$ и $f_B$ для реакций различных типов ($A + B = AB$ и $A + 2B = AB_2$ и т. д.). Выведем уравнение для $\Delta\Sigma n$ в общей форме для реакций $nA + mB = A_nB_m$, для этого запишем $c_A = c_A^* + nc_{A_nB_m}$ и $c_B = c_B^* + mc_{A_nB_m}$; подставив в уравнение

$$\sum n_р - \sum n_{эксп} = c_A f_A + c_B f_B - (c_A^* f_A^* + c_B^* f_B^* + c_{A_nB_m}),$$

после преобразования получим

$$\sum n_р - \sum n_{эксп} = c_{A_nB_m}(nf_A + mf_B - 1) + c_A^*(f_A - f_A^*) + c_B(f_B - f_B^*) \quad (14)$$

или

$$\sum n_р - \sum n_{эксп} = c_{A_nB_m}(nf_A^* + mf_B^* - 1) + c_A(f_A - f_A^*) + c_B(f_B - f_B^*). \quad (15)$$

Из этого выражения следует, что уравнения для соединений различного состава отличаются только множителем при величине выхода реакции $c_{A_nB_m}$. Множитель (фактор пропорциональности) при образовании соединения состава $AB_2$ будет иметь вид: $f_A + 2f_B - 1$, при образовании соединения $A_2B_3$ примет вид: $2f_A + 3f_B - 1$, и т. д. При неизменности коэффициентов $f_A$ и $f_B$ уравнение (15) примет вид: $\sum n_р - \sum n_{эксп} = c_{A_nB_m}(nf_A + mf_B - 1)$. Неизменность коэффициентов $f_A$ и $f_B$ определяется константой нестойкости. Для карбоновых кислот, константы нестойкости которых $K = \frac{m(2f-1)}{(1-f)}$ имеют порядок $10^{-2}$, легко показать, что при изменении концентрации кислоты от 0,25 до $0,75n$ коэффициенты ассоциации изменяются только от 0,4243 до 0,4583.

При условии равенства коэффициентов $f_A$ и $f_B$ единице разность между подсчитанной суммой молей до реакции и экспериментально найденной суммой молекул после реакции $\Delta\sum n$ равна выходу, умноженному на множитель $(n + m - 1)$:

при образовании соединения $AB$.... $\Delta\Sigma n = c_{AB}$
» » » $AB_2$.... $\Delta\Sigma n = 2c_{AB_2}$
» » » $AB_3$.... $\Delta\Sigma n = 3c_{AB_3}$
» » » $A_2B_3$... $\Delta\Sigma n = 4c_{A_2B_3}$

т. е. чем больше молекул входит в образующееся соединение, тем больше разница между числом молей до и после реакции. Это обстоятельство уже само по себе может указывать на состав образующихся соединений.

Рассмотрим, как будет изменяться фактор $nf_A + mf_B - 1$ в зависимости от ассоциаций отдельных компонентов $A$ и $B$, т. е. в зависимости от участия компонентов $A$ и $B$ в равновесии $sA \rightleftarrows A_s$ и $tB \rightleftarrows B_t$. Если ассоциация прошла полностью, коэффициенты $f$ не изменяются и полностью определяются стехиометрическими коэффициентами $S$ и $t$, т. е. коэффициент $f_A = \frac{1}{S}$, а коэффициент $f_B = \frac{1}{t}$. Тогда, следовательно, фактор $nf_A + mf_B - 1$ примет вид $\frac{n}{S} + \frac{m}{t} - 1$, и, следовательно, между разностью $\sum n_р - \sum n_{эксп}$ и выходом будет соотношение

$$\sum n_р - \sum n_{эксп} = \left(\frac{n}{S} + \frac{m}{t} - 1\right) c_{A_nB_m}.$$

При образовании соединения $AB$ $n = m = 1$, фактор следующим образом зависит от ассоциации реагирующих компонентов: если $S=1$ и $t=2$, то $\sum n_р - \sum n_{эксп} = 0{,}5c_{AB}$. При $S = t = 2$, $\sum n_р - \sum n_{эксп} = 0$, число частиц во время реакции не изменяется, и о реакции нельзя судить по изменению числа частиц. При образовании соединения $AB_2$ факторы приобретают следующие значения:

| $S$ | $t$ | $(1/s + 2/t - 1)$ |
|---|---|---|
| 1 | 1 | 2 |
| 1 | 2 | 1 |
| 2 | 1 | 1,5 |
| 2 | 2 | 0,5 |

Величина различия между $\sum n_р - \sum n_{эксп} = \Delta \sum n$ зависит от степени ассоциации исходных компонентов и состава образующихся соединений. Уже неизменная ассоциация сказывается на соотношении между $\sum n_р - \sum n_{эксп} = \Delta \sum n$ и выходом реакции, однако в этом случае фактор пропорциональности $(nf_A + mf_B - 1)$ остается неизменным во всем диапазоне соотношений компонентов $A$ и $B$, и, следовательно, осуществляется прямая пропорциональность между отклонением от аддитивности $\Delta\Sigma n$ и выходом. В этом случае максимум отклонения от аддитивности соответствует стехиометрическим коэффициентам реакции. Таким образом, величина $\Delta\Sigma n$ зависит 1) от степени ассоциации участвующих в реакции компонентов (с возрастанием ассоциации компонентов ее высота падает), 2) от состава образующихся соединений и 3) от величины выхода.

Рассмотрим теперь, как будет влиять изменение факторов ассоциации на характер отклонения от аддитивности, т. е. на изменение зависимости $\Delta\Sigma n$ от состава изоконцентраты.

Рассмотрим образование соединения $AB$ из неассоциированного компонента $A$ и ассоциированного компонента $B$, коэффициент ассоциации которого изменяется в пределах от единицы, при избытке компонента $A$, до половины в растворах с избытком компонента $B$. В этом случае:

1. Если выход реакции представлен графиком с максимумом при 50% компонентов, то график для величины $\Delta\Sigma n$ будет равен выходу $c_{AB}$, умноженному на фактор $f_A + f_B - 1$, изменяющийся от 1,0 (при $f_B = 1$) до 0,5 (при $f_B = 0{,}5$). В этом случае кривая для $\Delta\Sigma n$ сместится относительно кривой выходов в сторону неасоциированного компонента $A$.

Член $c_A^*(f_A - f_{A^*})$ равен нулю, а член $c_B^*(f_B - f_{B^*})$ будет иметь отрицательное значение и еще в большей степени изменит кривую $\Delta\Sigma n$ по сравнению с кривой $c_{AB}$. График примет вид, указанный пунктиром. Максимум $\Delta\Sigma n$ будет смещен от стехиометрических соотношений (рис. 6).

2. Если оба коэффициента ассоциации изменяются от одного до половины, граничные значения коэффициентов $f_A + f_B - 1$ будут равны $0{,}5 + 1 - 1 = 0{,}5$. Так как в этом случае изменение в соотношении должно изменять ассоциацию в противоположных направлениях, положение мак-

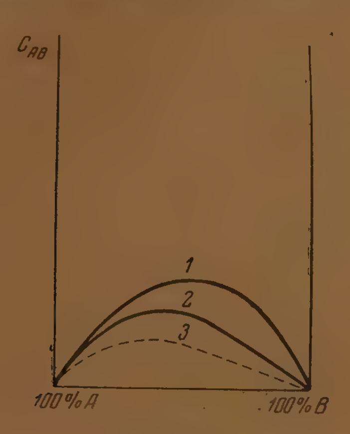



**Рис. 6.** Зависимость выхода $c_{AB}$ (кривая *1*); выхода, умноженного на фактор $c_{AB}(f_A + f_B - 1)$ (кривая *2*) и $\Delta\Sigma n$ (кривая *3*) от состава при образовании соединения *AB* и при изменении коэффициента ассоциации компонента *B* от 1,0 до 0,5

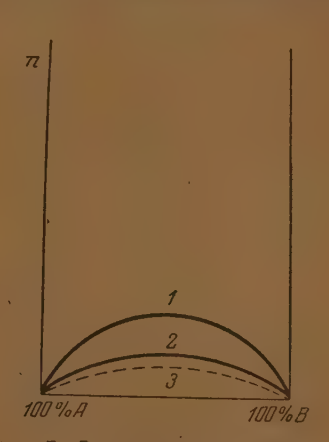



**Рис. 7.** Зависимость выхода реакции $c_{AB}$ (кривая *1*), величин $c_{AB}(f_A + f_B - 1)$ (кривая *2*) и $\Delta\Sigma n$ (кривая *3*) от состава при образовании соединения состава *AB* и при изменении коэффициентов ассоциации *A* и *B* от 0,5 до 1,0.

симума на кривой $\Delta\Sigma n$ не изменится по сравнению с положением максимума выхода, но кривая $\Delta\Sigma n$ расположится ниже кривой выходов. Члены $c^*(f - f^*)$ будут отрицательными и снизят кривую $\Delta\Sigma n$ еще больше (рис. 7).

3. Если коэффициент ассоциации компонента *A* равен половине $f_A = 0{,}5$, а коэффициент компонента *B* изменяется от 0,5 до 1, то тогда в растворах с избытком компонента *A* фактор $f_A - f_B - 1 = 0{,}5$ а с избытком *B* $0{,}5 + 0{,}5 - 1 = 0$, следовательно, кривые смещаются к компоненту *A* (рис. 8). Этот случай соответствует взаимодействию карбоновых кислот со спиртами с образованием соединения *AB*. Коэффициент ассоциации кислот равен 0,5, а коэффициент спирта изменяется от 0,5—1. В этом случае, если предположить образование соединения состава *AB*, максимум $\Delta\Sigma n$ будет смещен в сторону кислоты.

Рассмотрим образование соединения состава $AB_2$, в этом случае фактор равен $f_A + 2f_B - 1$.

1. Если $f_A = 1$, а $f_B$ изменяется от 1 до 0,5, то в растворах с избытком компонента *A* фактор $(1 + 2 - 1) = 2$, с избытком компонента *B* фактор $(1 + 2\cdot 0{,}5 - 1) = 1$. Максимум по кривой $\Delta\Sigma n$ смещается в сторону компонента *A* по сравнению с максимумом по кривой выхода, для которой максимум находится при соотношении $A : B = 1 : 2$ (рис. 9).

2. Если $f_A = 0{,}5$, а $f_B$ — принимает значения от $f_B = 1$ до $f_B = 0{,}5$, тогда в растворах с избытком компонента *A* $(0{,}5 + 2 - 1) = 1{,}5$ с избытком *B* $(0{,}5 + 1 - 1) = 0{,}5$, и максимум также смещается к компоненту

$A$ (рис. 10). Этот случай соответствует взаимодействию карбоновой кислоты $A$ и спирта $B$. Возможно, что наблюдаемый при высоких концентрациях максимум на кривой состав $\Delta\Sigma n$ при соотношениях 50% кислоты и спирта является результатом смещения максимума $\Delta\Sigma n$ от соотношения 1 : 2 по сравнению с максимумом выхода.

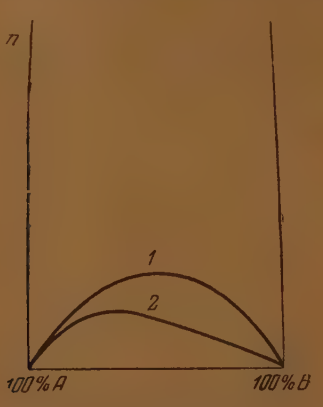



Рис. 8. Зависимость выхода реакции $c_{AB}$ (кривая 1) и величины $\Delta\Sigma n$ (кривая 2) при постоянном значении $f_A = 0,5$ и при изменении $f_B$ от 0,5 до 1,0

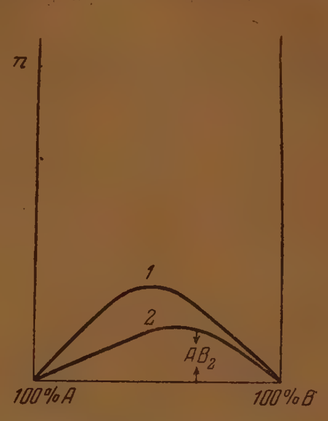



Рис. 9. Зависимость выхода реакции $c_{AB_2}$ (кривая 2) и величин $c_{AB_2}(f_A + 2f_B - 1)$ (кривая 1) от состава при образовании соединения состава $AB_2$ в том случае, когда $f_A = 1$, а $f_B$ изменяется от 1,0 до 0,5

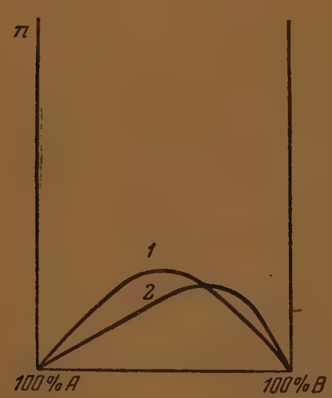



Рис. 10. Зависимость выхода $c_{AB_2}$ (кривая 2) и величины $c_{AB_2}(f_A - 2f_B - 1)$ (кривая 1) от состава в том случае, когда $f_A = 0,5$ при всех соотношениях $A : B$, а $f_B$ изменится от 0,5 до 1,0




Рис. 11. Зависимость выхода $c_{AB_2}$ (кривая 2) и величины $c_{AB_2}(f_A + 2f_B - 1)$ (кривая 1) от состава в том случае, когда $f_A$ и $f_B$ изменяются от 1,0 до 0,5

3. Если $f_A$ и $f_B$ изменяются от 1 до 0,5, тогда в растворах с избытком $A$ фактор равен $(0,5 + 2 - 1) = 1,5$, $f_A = 0,5$, $f_B = 1$, с избытком $B$ $f_A = 1$; $f_B = 0,5$ $(1 + 2 \cdot 0,5 - 1) = 1$, изменение графика $\Delta\Sigma n$ по сравне-

нию с графиком выхода изобразится так, как показано на рис. 11, т. е. максимум сместится к компоненту $A$. Изменение членов $c_A^* (f_A - f_B^*)$ и $c_B^* (f_B - f_B^*)$ еще в большей степени изменяет график $\Delta\Sigma n$ по сравнению с графиком выхода.

Таким образом, зная коэффициенты ассоциации компонентов $A$ и $B$, а они при построении графиков $\Sigma n_p$ всегда известны, можно предвидеть, как будет смещаться максимум $\Delta\Sigma n$ по сравнению с положением максимума на кривой выхода, и предварительно установить состав образующегося соединения. Это позволяет на основании графиков $\Delta\Sigma n$ — состав и предполагаемого состава образующегося соединения вычислить действительный выход реакции $c_{A_nB_m}$ и окончательно установить по графику выходов состав образующегося комплекса и его прочность, т. е. определить константу нестойкости. Для нахождения кривой выходов на основании кривой $\Delta\Sigma n$ поступают так.

1. В случае постоянной ассоциации компонентов $A$ и $B$ выход находят по уравнению

$$c_{A_nB_m} = \frac{\Delta\Sigma n}{(nf_A + mf_B - 1)}.$$

Положение максимума $\Delta\Sigma n$ при этом не изменяется по сравнению с максимумом выходов, но высоты максимумов $\Delta\Sigma n$ и выходов могут отличаться очень сильно.

2. При переменных коэффициентах ассоциации выход $c_{A_nB_m}$ находят методом последовательных приближений по уравнению

$$\sum n_p - \sum n_{\text{эксп}} = \Delta \sum n = c_{A_nB_m} (nf_A + mf_B - 1) +$$
$$+ c_A^* (f_A - f_A^*) + c_B^* (f_B - f_B^*).$$

Для этого

1) исходя из состава смеси, находят концентрацию $c_A$ и $c_B$ после смешения и по графикам $\frac{\Delta t}{\mathcal{E}_g} = f_A = F(c_A)$ находят коэффициенты ассоциации $f_A$ и $f_B$;

2) зная $f_A$ и $f_B$ и предполагаемый состав соединения находят значение фактора $nf_A + mf_B - 1$;

3) пренебрегая вторым и третьим членами в уравнении (10), находят выход $c_{A_nB_m}$ — первое приближение по уравнению

$$c_{A_nB_m} = \frac{\Delta\Sigma n}{nf_A + mf_B - 1};$$

4) по этому значению $c_{A_nB_m}$ находят в первом приближении концентрации $c_A^*$ и $c_B^*$ по уравнениям $c_A^* = c_A - nc_{A_nB_m}$; $c_B = c_B - mc_{A_nB_m}$;

5) для найденных значений $c_A^*$ и $c_B^*$ находят коэффициенты $f_A^*$ и $f_B^*$ и величину членов $c_A^* (f_A - f_A^*)$ и $c_B^* (f_B - f_B^*)$;

6) производят алгебраическое сложение этих членов с величиной $\Delta\Sigma n$ и полученный результат $\Delta\Sigma n + c_A^* (f_A - f_A^*) + c_B^* (f_B - f_B^*)$ делят на фактор $nf_A + mf_B - 1$ и получают второе приближение для $c_{A_nB_m}$;

7) на основании полученной величины $c_{A_nB_m}$ производят вычисление последующих приближений, как указано раньше, пока два последовательно полученных значения $c_{A_nBm}$ не совпадут между собой.

На основании этих данных может быть построен график выход реакции $c_{A_nB_m}$ — состав и окончательно установлен состав соединения, так

как максимальный выход всегда находится при отношении компонентов, равном стехиометрическим коэффициентам реакции.

Все рассуждения и расчеты еще в большей степени осложняются, если полученное соединение $A_n B_m$, в свою очередь, ассоциировано, т. е. существует равновесие $qA_n B_m \rightleftarrows (A_n B_m)_q$, фактор ассоциации которого $f_q$ также может быть переменным. В этом случае коэффициент при выходе будет равен $\left(nf_A + mf_B - \frac{1}{f_q}\right)$; подсчет по уравнению $nf_A + mf_B - 1$ может привести к величине выхода $c_{A_n B_m}$ большей, чем исходная концентрация. С таким случаем встретились мы при обработке данных об ассоциации карбоновых кислот с бутанолом.

Возможно также образование соединения переменного состава [6], в результате присоединения к молекуле компонента $A$ ассоциированных молекул компонента $B$. Так, например, при взаимодействии кетонов с ассоциированными спиртами можно представить образование следующих двух соединений

$$(CH_3)_2C{=}O \cdots H{-}O(CH_3) \cdots H{-}O{-}CH_3 \quad \text{и} \quad (CH_3)_2C{=}O \cdots H{-}O{-}CH_3$$

Соотношение количества первого и второго соединений определяется соотношением мономерных и димерных молекул в растворах, т. е. фактором $f_B$. При взаимодействии кислоты [7] со спиртом возможно еще большее число продуктов присоединения различного состава, например

$$CH_3{-}C(=O \cdots H{-}O{-}CH_3)(OH \cdots O(CH_3)H) \quad \text{и} \quad CH_3{-}C(=O \cdots H{-}O(CH_3) \cdots HO{-}CH_3)(OH \cdots O(CH_3)H \cdots O(CH_3)H)$$

и промежуточные формы

$$CH_3{-}C(=O \cdots H{-}O(CH_3) \cdots H{-}O(CH_3))(OH \cdots O(CH_3)H) \quad \text{и} \quad CH_3{-}C(=O \cdots H{-}O(CH_3))(OH \cdots O(CH_3)H \cdots O(CH_3)H)$$

с соотношением молекул кислоты и спирта 1 : 2; 1 : 3; 1 : 3; 1 : 4; соотношение между ними также определяется фактором $f$ спирта. При взаимодействии двух спиртов, вероятно, также образуется соединение переменного состава, в зависимости от коэффициентов ассоциации этих спиртов. Если предположить, что в соединения вступают агрегаты молекул, находящиеся в равновесном растворе, не изменяя степени своей агрегации, средний состав образованного соединения будет определяться стехиометрическими коэффициентами соединения, образованного из неассоциированных компонентов, деленными на коэффициенты ассоциации. Так, например, при взаимодействии кетона со спиртом состав определяется соотношением $1 : \frac{1}{f}$, кислоты со спиртом $1 : \frac{2}{f}$ и $1 : \frac{1}{f}$.

Если в разведенных растворах из неассоциированных компонентов $A$ и $B$ образуется соединение состава $AB$, а в концентрированных растворах из ассоциированных компонентов образуется соединение переменного

состава, его стехиометрические коэффициенты определяются соотношением $\frac{1}{f_A^*} : \frac{1}{f_B^*}$. В общем состав соединения определяется стехиометрическими коэффициентами $\frac{n}{f_A^*}$ и $\frac{m}{f_B^*}$.

Выведем уравнение для $\Delta\Sigma n = \Sigma n_р - \Sigma n_{эксп}$ при образовании соединения состава $A_{n/f_A^*}B_{m/f_B^*}$. Для этого подставим в уравнение

$$\Delta \sum n = c_A f_A + c_B f_B - (c_A^* f_A^* + c_B^* f_B^* + c_{A_{n/f_A^*}B_{m/f_B^*}})$$

выражение для соответствующих концентраций $c_A^* = c_A - \frac{n}{f_A^*} c_{A_{n/f_A^*}B_{m/f_B^*}}$ и $c_B^* = c_B - \frac{m}{f_B^*} c_{A_{n/f_A^*}B_{m/f_B^*}}$, получим выражение

$$\Delta \sum n = (m + n - 1)\, c_{A_{n/f_A^*}B_{m/f_B^*}} + c_A (f_A - f_A^*) + c_B (f_B - f_B^*). \quad (16)$$

Очевидно, что в этом случае $\Delta\Sigma n$ ближе к выходу реакции, чем в уравнении (12). Выход реакции и в этом случае может быть найден путем последовательных приближений, как указывалось раньше. Указанием на образование таких соединений является получение при применении уравнения (12) величины выходов численно больших исходных концентраций веществ до реакции. Можно заметить также, что при неизменных коэффициентах ассоциации величина $\Delta\Sigma n$ пропорциональна выходу реакции.

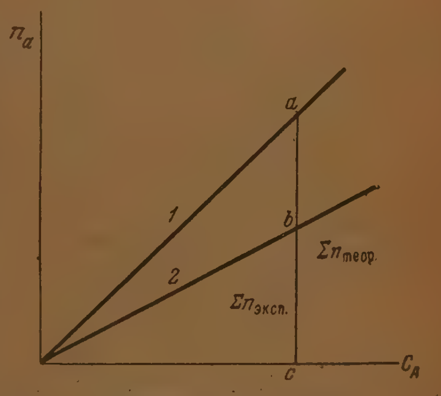



Рис. 12. Зависимость $\Sigma n$ (прямая *1*) и $\Sigma n_{эксп}$ (прямая *2*) от концентрации компонента $c_A$. Разность между ними — отрезок *ab* дает число диаметров. Разность отрезков *ab* и *bc* — число свободных мономеров

Вычисление константы равновесия может быть произведено графоаналитическим методом, исходя из данных о выходе.

При подсчете выхода реакции приведенным выше методом становятся известными: концентрации продукта реакции $c_{A^nB^m}$ и равновесные концентрации веществ — $c_A^*$ и $c_B^*$, представляют собой стехиометрические равновесные концентрации вещества $A$ и $B$. Для того чтобы рассчитать значение константы равновесия реакции $K = \frac{[A]^n [B]^m}{[A_n B_m]}$, необходимо найти на основании этих стехиометрических концентраций — концентрации мономерных молекул $A$ и $B$. Этот подсчет может быть произведен на основании констант равновесия реакции $2A \rightleftarrows A_2$ и $2B \rightleftarrows B_2$, как это было сделано Вайсбергером [8] при подсчете им константы нестойкости продукта взаимодействия трихлоруксусной кислоты с ментолом, и использовано нами ранее. Однако более простым путем при известных концентрациях $c_{A_nB_m}$ и $c_A^*$ и $c_B^*$ является графический метод определения концентрации мономеров на основании графика зависимости теоретического и экспериментального понижения температуры замерзания от концентрации компонента $A$ и $B$ или графика зависимости теоретического числа

молекул и экспериментального, рассчитанного из криоскопических данных от стехиометрической концентрации компонентов $A$ и $B$ (рис. 12). $\Sigma n_{\text{эксп}}$ отдельного компонента получена экспериментально из криоскопических данных; при димерной ассоциации $\Sigma n_{\text{эксп}} = [A] + [A_2]$, а $\Sigma n_{\text{теор.}} = [A] + 2[A_2]$, отсюда $\Sigma n_{A\ \text{теор.}} - \Sigma n_{A\ \text{эксп}} = [A] + 2[A_2] - [A] - [A_2] = [A_2]$ концентрации димера и графически равна отрезку $ab$; концентрация мономера $[A] = \Sigma n_{\text{эксп}} - [A_2]$ и выражается разностью отрезков $bc - ab$, где $bc$ и $ab$ — отрезки на прямой $abc$. Таким образом, разность отрезков $cb$ и $ab$ дает концентрацию мономеров $(A)$. Такой же расчет по соответствующему графику для $c_B$ дает концентрацию мономерных молекул $(B)$. Зная концентрации мономеров $(A)$ и $(B)$, подсчитывают константу нестойкости комплекса $K = \frac{[A]^n [B]^m}{[A_n B_m]}$. При образовании продуктов переменного состава константа будет оставаться постоянной при введении в качестве показателей степени величин $\frac{n}{f_A^*}$, $\frac{m}{f_B^*}$ и $\frac{q}{f_q}$. Константа равновесия запишется так:

$$K = \frac{(c_A^* f_A^*)^{n/f_A^*} \cdot (c_B^* f_B^*)^{m/f_B^*}}{(c^*_{A_{n/f_A^*} B_{m/f_B^*}} f_q^*)^{q/f_q^*}}$$

в которой $c_A^* f_A^*$ и $c_B^* f_B^*$ — концентрации ассоциатов компонентов $A$ и $B$, вступающих в соединение; $c^* A_{n/f_A^*} B_{m/f_B^*}$ — концентрация продукта присоединения; $\frac{n}{f_A^*}$, $\frac{m}{f_B^*}$ и $\frac{q}{f_q^*}$ — переменные стехиометрические коэффициенты; $n$, $m$ и $q$ — стехиометрические коэффициенты при образовании соединения постоянного состава; $f_A^* \cdot f_B^*$ и $f_q^*$ — коэффициенты ассоциации компонентов $A$ и $B$ и образовавшегося соединения при равновесных концентрациях.

Приведенные выше методы расчета были применены нами при подсчетах выходов и констант равновесия в системах: карбоновые кислоты — ацетон, карбоновые кислоты — метанол, карбоновые кислоты — бутанол, фенолы — ацетон и фенолы — метанол исследованных криоскопическим методом, и показали большие преимущества перед другими методами обработки экспериментальных (криоскопических) данных.

## Выводы

1. Рассмотрено соотношение между выходом реакции и разницей между а) постоянной исходной суммарной формальной концентрацией, б) обычной аддитивной суммой, полученной путем суммирования произведений из исходного числа молекул на молярную долю: в) суммарным числом молей до реакции, но после смешения, с учетом изменения ассоциации компонентов при смешении и экспериментально наблюдаемой методом криоскопии суммарной моляльности в равновесной квази-бинарной системе при постоянной концентрации инертного растворителя.

2. Показано, что отклонение от «аддитивности», подсчитанное как разность между суммарным числом молей до реакции, но после смешения, и равновесным числом молей, ближе всего характеризует выход реакции.

3. При постоянстве коэффициентов ассоциации компонентов $A$ и $B$ в пределах изменения концентрации при реакции величина $\Delta \Sigma n = \Sigma n_p - \Sigma n_{\text{эксп}}$ прямо пропорциональна выходу с постоянным коэффициентом пропорциональности.

4. Показан характер искажений зависимости $\Delta\Sigma n$ от состава по сравнению с графиком выход — состав при переменной ассоциации реагирующих компонентов.

5. Разработан метод подсчета выходов реакции при физико-химическом анализе на основании термодинамических свойств растворов, в частности при исследованиях криоскопическим методом.

6. Разработан графоаналитический метод подсчета констант нестойкости при взаимодействии ассоциированных компонентов.

7. Показана возможность образования соединений переменного состава, и разработан метод их выявления. Выяснены особенности применения закона действующих масс к таким соединениям.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
11.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1070, 1951.
2. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак и В. Левченкова, Труды научно-исслед. ин-та химии ХГУ, 7, 123, 1950.
3. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак и В. Левченкова. Там же, стр. 135.
4. Н. А. Измайлов и Л. Л. Спивак, Там же, стр. 153.
5. И. И. Степнов, Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 1936.
6. Н. С. Курнаков, Введение в физ. хим. анализ, 4-е изд., Изд-во АН СССР, стр. 16, 1941.
7. T. R. Sechardi a. L. N. Murty, Proc. Ind. Ac. Sci., A, 15, 258, 1942.
8. A. Weissberger, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 102, 1943.

# ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ ИНДЕН — ИЗОХИНОЛИН — НАФТАЛИН И НАФТАЛИН — ИЗОХИНОЛИН — БЕНЗОЛ

*В. М. Кравченко и И. С. Пастухова*

Определение условий сосуществования $T$, $X$ (температура равновесия, состав фаз) жидкости и кристаллов в тройных системах, составленных из веществ, указанных в названии этой работы, представляет теоретический и практический интерес. Три из пяти относящихся к ним пограничных систем: нафталин — инден, нафталин — изохинолин и инден — изохинолин, согласно опубликованным нами опытным данным [1], относятся к типу простых непрерывных твердых растворов без максимумов или минимумов на диаграммах $T$, $X$. Таким образом, было найдено, что упомянутые вещества, имеющие двухкольчатые молекулы, способны замещать друг друга в кристаллических решетках двойных твердых растворов. Эти свойства обсуждены в статье [1] путем сопоставления типа диаграмм $T$, $X$ с составом, формой и размерами молекул компонентов систем. Естественным поэтому является дальнейшее предположение о том, что и в тройной системе, составленной из индена, изохинолина и нафталина, также возможно возникновение непрерывных твердых растворов. Однако из учения о физико-химическом анализе известно, что такого рода прогнозы, пока недостаточно обоснованные теорией, часто нуждаются в проверке: при наличии непрерывных твердых растворов в пограничных двойных системах образование в соответствующей тройной системе трехкомпонентных непрерывных твердых растворов вероятно, но не всегда обязательно.

Вторая приведенная ниже трехкомпонентная система теоретически также интересна потому, что молекулы двухкольчатых компонентов ее (нафталин и изохинолин), будучи весьма близкими по размерам, закономерно отличаются от молекул третьего компонента (бензол), шестичленное кольцо которого входит в структуру частиц первых двух веществ.

Прикладное значение исследованных тройных систем связано с местонахождением их компонентов в продуктах переработки горючих ископаемых веществ («сырой» бензол, каменноугольная смола и др.), для разделения которых необходимо знание диаграмм равновесия фаз.

Использованные в экспериментальной части работы вещества были тщательно очищены [1] и характеризовались следующими температурами плавления (начало кристаллизации): нафталин 80,0°, изохинолин 24,0°, инден от —1,7 до —1,8°, бензол 5,5°.

Фазовые равновесия между жидкостями и кристаллами в тройных системах изучались методом термического анализа [2], который дополнялся непосредственным наблюдением моментов начала кристаллизации или окончания плавления смесей. Опыты выполнялись с отдельными навесками, причем с каждой смесью термический анализ проводился 3—4 раза. Скорость охлаждения до момента начала кристаллизации устанавливалась примерно 0,3—0,4° в минуту.

## Тройная система инден—изохинолин—нафталин

Описаний предыдущих исследований системы инден—изохинолин—нафталин в литературе мы не встречали.

Изучение фазовых равновесий было начато предварительными опытами при различных соотношениях компонентов. Они показали, что во всех

смесях из однородных без расслаивания расплавов кристаллизуются тройные твердые растворы.

Последующее систематическое исследование равновесий выполнялось с несколькими группами смесей, в которых сохранялось постоянное соотношение двух относительно низкоплавких компонентов — индена и изохинолина — при переменных количествах нафталина. Все изученные смеси можно распределить по пяти разрезам концентрационного треуголь-

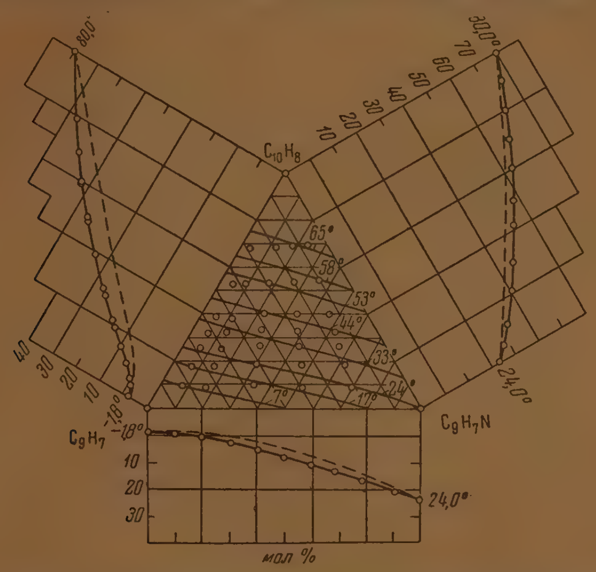



Рис. 1. Тройная система инден—изохинолин—нафталин. Изотермы в поле кристаллизации трехкомпонентного твердого раствора и диаграммы $T, X$ пограничных двойных систем

ника при следующих соотношениях индена к изохинолину: I) 90,00 : 10,00 вес.% или 91,0 : 9,0 мол.%; II) 80,00 : 20,00 вес. % или 81,6 : 18,4 мол.%; III) 59,60 : 40,40 вес.% или 62,3 : 37,7 мол.%; IV) 40,44 : 59,56 вес. % или 43,1 : 56,9 мол.%; V) 21,21 : 78,79 вес.% или 23,0 : 77,0 мол.%. Значения составов исследованных тройных смесей и отвечающих им температур кристаллизации собраны в порядке перечисленных разрезов в табл. 1, характеризующей 34 опыта, не считая параллельных и предварительных.

На рис. 1 показаны изотермы, а на рис. 2 — политермы кристаллизации твердых фаз тройной системы. На рис. 1 изображены также диаграммы $T$, $X$ пограничных двойных систем [1]. Цифры температур начала и конца кристаллизации (см. табл. 1) показывают, что все изучавшиеся тройные смеси нафталина, изохинолина и индена при охлаждении их жидких расплавов кристаллизовались в некотором температурном интервале в форме непрерывных твердых растворов. Разница температур начала и конца кристаллизации $\Delta t$ у всех исследованных смесей была небольшой, (максимум $\sim 8°$). Изменения температуры со временем, наблюдавшиеся при термическом анализе всех тройных смесей, также являются типичными для кристаллизации непрерывных твердых растворов.

Полученные данные показывают, что фазовые равновесия жидкость — кристаллы в системе инден—изохинолин—нафталин относятся к сравнительно редко до сих пор встречавшемуся типу простых непрерывных трехкомпонентных твердых растворов замещения. Эти опытные результаты могут быть объяснены близостью состава, формы, размеров, следовательно,

# ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ ИНДЕН — ИЗОХИНОЛИН — НАФТАЛИН И НАФТАЛИН — ИЗОХИНОЛИН — БЕНЗОЛ

*В. М. Кравченко и И. С. Пастухова*

Определение условий сосуществования $T$, $X$ (температура равновесия, состав фаз) жидкости и кристаллов в тройных системах, составленных из веществ, указанных в названии этой работы, представляет теоретический и практический интерес. Три из пяти относящихся к ним пограничных систем: нафталин — инден, нафталин — изохинолин и инден — изохинолин, согласно опубликованным нами опытным данным [1], относятся к типу простых непрерывных твердых растворов без максимумов или минимумов на диаграммах $T$, $X$. Таким образом, было найдено, что упомянутые вещества, имеющие двухкольчатые молекулы, способны замещать друг друга в кристаллических решетках двойных твердых растворов. Эти свойства обсуждены в статье [1] путем сопоставления типа диаграмм $T$, $X$ с составом, формой и размерами молекул компонентов систем. Естественным поэтому является дальнейшее предположение о том, что и в тройной системе, составленной из индена, изохинолина и нафталина, также возможно возникновение непрерывных твердых растворов. Однако из учения о физико-химическом анализе известно, что такого рода прогнозы, пока недостаточно обоснованные теорией, часто нуждаются в проверке: при наличии непрерывных твердых растворов в пограничных двойных системах образование в соответствующей тройной системе трехкомпонентных непрерывных твердых растворов вероятно, но не всегда обязательно.

Вторая приведенная ниже трехкомпонентная система теоретически также интересна потому, что молекулы двухкольчатых компонентов ее (нафталин и изохинолин), будучи весьма близкими по размерам, закономерно отличаются от молекул третьего компонента (бензол), шестичленное кольцо которого входит в структуру частиц первых двух веществ.

Прикладное значение исследованных тройных систем связано с местонахождением их компонентов в продуктах переработки горючих ископаемых веществ («сырой» бензол, каменноугольная смола и др.), для разделения которых необходимо знание диаграмм равновесия фаз.

Использованные в экспериментальной части работы вещества были тщательно очищены [1] и характеризовались следующими температурами плавления (начало кристаллизации): нафталин 80,0°, изохинолин 24,0°, инден от —1,7 до —1,8°, бензол 5,5°.

Фазовые равновесия между жидкостями и кристаллами в тройных системах изучались методом термического анализа [2], который дополнялся непосредственным наблюдением моментов начала кристаллизации или окончания плавления смесей. Опыты выполнялись с отдельными навесками, причем с каждой смесью термический анализ проводился 3—4 раза. Скорость охлаждения до момента начала кристаллизации устанавливалась примерно 0,3—0,4° в минуту.

## Тройная система инден—изохинолин—нафталин

Описаний предыдущих исследований системы инден—изохинолин—нафталин в литературе мы не встречали.

Изучение фазовых равновесий было начато предварительными опытами при различных соотношениях компонентов. Они показали, что во всех

смесях из однородных без расслаивания расплавов кристаллизуются тройные твердые растворы.

Последующее систематическое исследование равновесий выполнялось с несколькими группами смесей, в которых сохранялось постоянное соотношение двух относительно низкоплавких компонентов — индена и изохинолина — при переменных количествах нафталина. Все изученные смеси можно распределить по пяти разрезам концентрационного треуголь-

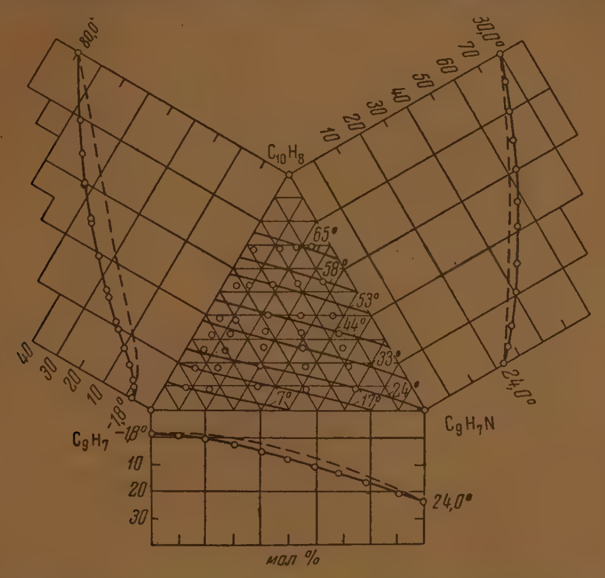



Рис. 1. Тройная система инден—изохинолин—нафталин. Изотермы в поле кристаллизации трехкомпонентного твердого раствора и диаграммы $T$, $X$ пограничных двойных систем

ника при следующих соотношениях индена к изохинолину: I) 90,00 : 10,00 вес.% или 91,0 : 9,0 мол.%; II) 80,00 : 20,00 вес. % или 81,6 : 18,4 мол.%; III) 59,60 : 40,40 вес.% или 62,3 : 37,7 мол.%; IV) 40,44 : 59,56 вес. % или 43,1 : 56,9 мол.%; V) 21,21 : 78,79 вес.% или 23,0 : 77,0 мол.%. Значения составов исследованных тройных смесей и отвечающих им температур кристаллизации собраны в порядке перечисленных разрезов в табл. 1, характеризующей 34 опыта, не считая параллельных и предварительных.

На рис. 1 показаны изотермы, а на рис. 2 — политермы кристаллизации твердых фаз тройной системы. На рис. 1 изображены также диаграммы $T$, $X$ пограничных двойных систем [1]. Цифры температур начала и конца кристаллизации (см. табл. 1) показывают, что все изучавшиеся тройные смеси нафталина, изохинолина и индена при охлаждении их жидких расплавов кристаллизовались в некотором температурном интервале в форме непрерывных твердых растворов. Разница температур начала и конца кристаллизации $\Delta t$ у всех исследованных смесей была небольшой, (максимум $\sim 8°$). Изменения температуры со временем, наблюдавшиеся при термическом анализе всех тройных смесей, также являются типичными для кристаллизации непрерывных твердых растворов.

Полученные данные показывают, что фазовые равновесия жидкость — кристаллы в системе инден—изохинолин—нафталин относятся к сравнительно редко до сих пор встречавшемуся типу простых непрерывных трехкомпонентных твердых растворов замещения. Эти опытные результаты могут быть объяснены близостью состава, формы, размеров, следовательно,

Таблица 1

**Тройная система инден—изохинолин—нафталин**

| Весовые проценты | | | Молярные проценты | | | Температура кристаллизации °С | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| нафталин | инден | изохинолин | нафталин | инден | изохинолин | начало | конец |
| Разрез I. Отношение инден : изохинолин = 90,00 : 10,00 вес % или 91,0 : 9,0 мол. % | | | | | | | |
| 10,40 | 80,64 | 8,96 | 9,62 | 82,2 | 8,18 | 7,3 | 3 |
| 19,20 | 72,7 | 8,08 | 17,8 | 74,8 | 7,4 | 16,7 | 11 |
| 27,07 | 65,64 | 7,29 | 25,7 | 67,6 | 6,7 | 24,8 | 19 |
| 34,05 | 59,36 | 6,59 | 32,1 | 61,8 | 6,1 | 31,5 | 24 |
| 40,85 | 53,23 | 5,92 | 38,7 | 55,8 | 5,5 | 37,2 | 31 |
| 55,00 | 40,50 | 4,50 | 53,1 | 42,7 | 4,2 | 51 | 43 |
| 70,00 | 27,00 | 3,0 | 68,1 | 29,0 | 2,9 | 62,7 | 57 |
| Разрез II. Отношение инден : изохинолин = 80,00 : 20,00 вес % или 81,6 : 18,4 мол. % | | | | | | | |
| 9,80 | 72,17 | 18,03 | 9,1 | 74,2 | 16,7 | 10,0 | 6 |
| 18,66 | 65,08 | 16,26 | 17,5 | 67,3 | 15,2 | 18,8 | 14 |
| 26,40 | 59,45 | 14,15 | 24,9 | 61,3 | 13,8 | 26,0 | 20 |
| 33,60 | 53,12 | 13,28 | 31,9 | 55,6 | 12,5 | 32,5 | 26 |
| 40,50 | 47,60 | 11,90 | 38,3 | 50,3 | 11,4 | 38,4 | 33 |
| 50,00 | 36,00 | 9,00 | 53,0 | 38,0 | 8,7 | 52,0 | 46 |
| Разрез III. Отношение инден : изохинолин = 59,60 : 40,40 вес % или 62,3 : 37,7 мол. % | | | | | | | |
| 10,40 | 53,40 | 36,20 | 9,9 | 56,1 | 34,0 | 15,5 | 12 |
| 19,48 | 48,00 | 32,52 | 18,6 | 50,7 | 30,7 | 24,6 | 21 |
| 27,53 | 43,20 | 29,27 | 26,4 | 45,8 | 27,8 | 31,8 | 27 |
| 34,89 | 38,80 | 26,31 | 33,6 | 41,3 | 25,1 | 38,0 | 33 |
| 41,45 | 34,90 | 23,65 | 40,0 | 37,4 | 22,6 | 43,8 | 39 |
| 55,00 | 26,82 | 18,18 | 53,6 | 28,9 | 17,5 | 54,6 | 49 |
| 70,00 | 17,88 | 12,12 | 68,8 | 19,4 | 11,8 | 64,5 | 60 |
| Разрез IV. Отношение инден : изохинолин = 40,44 : 59,56 вес % или 43,1 : 56,9 мол. % | | | | | | | |
| 9,10 | 36,60 | 54,30 | 8,8 | 39,3 | 51,0 | 20,3 | 17 |
| 19,00 | 32,76 | 48,24 | 18,4 | 35,2 | 46,4 | 29,2 | 26 |
| 27,00 | 29,52 | 43,48 | 26,3 | 31,8 | 41,9 | 35,5 | 32 |
| 34,06 | 26,67 | 39,27 | 33,3 | 28,8 | 37,9 | 42,0 | 38 |
| 41,10 | 23,78 | 35,12 | 40,2 | 25,8 | 34,0 | 47,0 | 42 |
| 55,00 | 18,20 | 26,80 | 54,1 | 19,8 | 26,1 | 56,5 | 52 |
| 70,10 | 12,10 | 17,80 | 69,3 | 13,2 | 17,5 | 65,8 | 62 |
| Разрез V. Отношение инден : изохинолин = 21,21 : 78,79 вес % или 23,0 : 77,0 мол. % | | | | | | | |
| 9,47 | 19,20 | 71,33 | 9,3 | 20,9 | 69,[illegible] | 24,6 | 23 |
| 19,27 | 17,13 | 63,60 | 19,0 | 18,6 | 62,4 | 33,0 | 31 |
| 26,90 | 15,50 | 57,60 | 26,6 | 16,8 | 56,6 | 39,5 | 36 |
| 34,13 | 14,00 | 51,87 | 32,5 | 15,5 | 52,0 | 44,3 | 41 |
| 40,70 | 12,60 | 46,70 | 40,3 | 13,7 | 46,0 | 50,2 | 46 |
| 55,18 | 9,20 | 35,62 | 54,8 | 10,4 | 34,8 | 59,3 | 55 |
| 70,20 | 6,30 | 23,50 | 69,8 | 7,0 | 23,2 | 67 | 63 |

и силовых полей молекул компонентов тройной системы. Разрезы схематических моделей этих молекул, построенные по данным рентгеноструктурного анализа (ссылки в [1]), изображены на рис. 3. В данном случае,

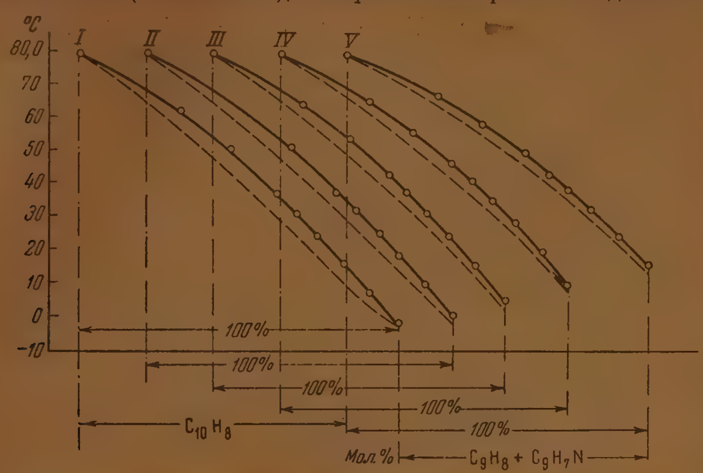



Рис. 2. Политермы кристаллизации в системе инден—изохинолин—нафталин

как было предложено в статье [3], для систем, образованных веществами, обладающими плоскими молекулами, удобным критерием для сопоставления являются размеры площадей ($S$) разрезов моделей молекул. Здесь последние таковы: $S_1$ нафталина $\sim 49$ Å$^2$, $S_2$ изохинолина $\sim 49$ Å$^2$, $S_3$ индена $\sim 45$ Å$^2$ ($S_4$ бензола $\sim 33$ Å$^2$ на рис. 3 не показано).

Первые три цифры характеризуют близость размеров сечений молекул компонентов описанной тройной системы; сходство их формы видно из рис. 3. Учет приведенных структурных факторов, относящихся к молекулам рассматриваемой системы, объясняет выявленный опытным путем тип непрерывных трехкомпонентных твердых растворов, образуемых инденом, изохинолином и нафталином.

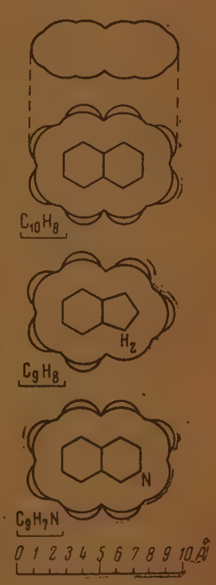



Рис. 3. Разрезы схематических моделей молекул: нафталин (площадь сечения $S_1 \sim 49$ Å$^2$) — инден ($S_2 \sim 45$ Å$^2$) — изохинолин ($S_3 \sim 49$ Å$^2$)

## Тройная система нафталин—изохинолин—бензол

Эта система также изучена нами впервые; относящихся к ней данных каких-либо предыдущих исследований в литературе мы не нашли.

Прежде всего несколькими предварительными опытами было установлено, что эвтектические точки двух пограничных двойных систем соединяются на диаграмме начала кристаллизации приблизительно прямой линией.

Составы изученных тройных смесей и температуры их кристаллизации приведены в табл. 2.

Выполнено было 29 опытов, не считая разведочных и параллельных. Все смеси группируются согласно пяти разрезам концентрационного треугольника при следующих постоянных соотношениях двух относи-

Таблица 2

**Тройная система нафталин—изохинолин—бензол**

| Весовые проценты | | | Молярные проценты | | | Температура кристаллизации °С | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| нафталин | изохинолин | бензол | нафталин | изохинолин | бензол | начало | конец или эвтектика |
| **Разрез I. Отношение изохинолин : бензол = 74,60 : 25,40 вес % или 64,0 : 36,0 мол %** | | | | | | | |
| 9,72 | 67,36 | 22,92 | 8,48 | 58,57 | 32,95 | 14,8 | — |
| 20,09 | 59,60 | 20,31 | 17,8 | 52,6 | 29,6 | 26,5 | — |
| 30,30 | 52,00 | 17,70 | 27,3 | 46,5 | 26,2 | 36,0 | — |
| 49,00 | 38,05 | 12,95 | 45,4 | 35,0 | 19,6 | 50,7 | — |
| 70,30 | 22,15 | 7,55 | 67,2 | 21,0 | 11,8 | 64,7 | — |
| **Разрез II. Отношение изохинолин : бензол 56,40 : 43,60 вес % или 43,9 : 56,1 мол. %** | | | | | | | |
| 10,18 | 50,63 | 39,15 | 8,16 | 40,33 | 51,51 | 2,7 | — |
| 19,14 | 45,60 | 35,26 | 15,6 | 37,0 | 47,4 | 15,0 | — |
| 30,00 | 39,48 | 30,52 | 25,1 | 32,9 | 42,0 | 28,2 | — |
| 55,30 | 25,20 | 19,50 | 49,2 | 22,3 | 28,5 | 51,1 | — |
| 70,20 | 16,80 | 13,00 | 64,9 | 15,4 | 19,7 | 62 | — |
| **Разрез III. Отношение изохинолин : бензол вес. % = 38,40 : 61,60 или 27,3 : 72,7 мол. %** | | | | | | | |
| 9,67 | 34,70 | 55,63 | 7,14 | 25,35 | 67,51 | —15,4 | —15,4 |
| 13,41 | 33,25 | 53,34 | 10,0 | 24,6 | 65,4 | —3,7 | —15,5 |
| 30,43 | 26,72 | 42,85 | 23,9 | 20,8 | 55,3 | 20,7 | —15 |
| 50,65 | 18,95 | 30,40 | 42,4 | 15,7 | 41,9 | 42,6 | — |
| 70,75 | 11,23 | 18,02 | 63,5 | 9,9 | 26,6 | 59,6 | — |
| 80,60 | 7,45 | 11,95 | 47,9 | 6,9 | 18,2 | 67,1 | — |
| **Разрез IV. Отношение изохинолин : бензол вес % = 15,00 : 85,00 или 9,2 : 90,8 мол. %** | | | | | | | |
| 9,47 | 13,60 | 16,93 | 6,3 | 8,7 | 85,0 | —5,0 | —8,5 |
| 11,70 | 13,25 | 75,05 | 7,9 | 8,5 | 83,6 | —6,0 | —8.5 |
| 14,15 | 12,85 | 73,00 | 9,7 | 8,3 | 82,0 | —8,5 | —8,5 |
| 20,30 | 11,95 | 67,75 | 15,8 | 7,7 | 76,5 | +1,5 | —8,5 |
| 30,00 | 10,50 | 59,50 | 21,7 | 7,2 | 71,1 | 12,8 | — |
| 50,50 | 7,43 | 42,07 | 39,8 | 5,5 | 54,7 | 36,3 | — |
| **Разрез V. Отношение изохинолин : бензол вес. % = 9,93 : 90,07 или 63 : 93,7 мол. %** | | | | | | | |
| 9,41 | 9,00 | 81,59 | 6,2 | 5,9 | 87,9 | —3,4 | —7,5 |
| 12,47 | 8,69 | 78,84 | 8,3 | 5,8 | 85,9 | —5,0 | —7,5 |
| 16,32 | 8,30 | 75,38 | 11,0 | 5,6 | 83,4 | —7,5 | —7,5 |
| 19,90 | 7,95 | 72,15 | 13,6 | 5,5 | 80,9 | —5,0 | —7,5 |
| 30,10 | 6,94 | 62,96 | 21,5 | 4,9 | 73,6 | +11,5 | —7,5 |
| 50,11 | 4,95 | 44,95 | 38,9 | 3,8 | 57,3 | 36,3 | — |
| 70,30 | 2,95 | 26,75 | 60,0 | 2,5 | 37,5 | 55,7 | — |

тельно низкоплавких компонентов — изохинолина и бензола: I) 74,60:25,40 вес. % или 64,0 : 36,0 мол. %; II) 56,40 : 43,60 вес. % или 43,9 : 56,1 мол. %; III) 38,40 : 61,60 вес. % или 27,3 : 72,7 мол. %; IV) 15,00 : 85,00 вес. % или 9,2 : 90,8 мол. %; V) 9,93 : 90,07 вес. % или 6,3 : 93,7 мол. %. Линии последних разрезов III, IV и V проходят между точками двойных эвтектик двух пограничных двойных систем,— это наиболее интересный участок системы. Найденные температуры начала кристаллизации (табл. 2) позволили для всех разрезов построить политермические диаграммы кристаллизации (рис. 4). На рис. 4 показано, что политермы кристаллизации смесей *I* и *II* разрезов являются плавными кривыми линиями, обычными для твердых растворов. Там же (рис. 4) видно, что политерми-

ческие разрезы *III*, *IV* и *V* сложнее предыдущих,— они составляются из двух пересекающихся отрезков кривых линий начала кристаллизации

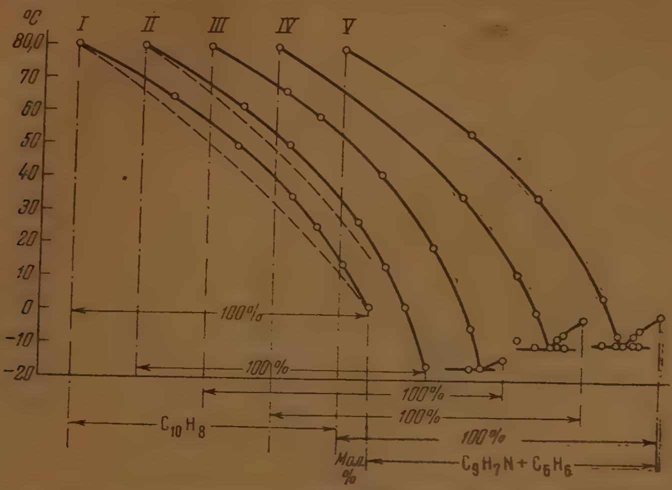



Рис. 4. Политермы кристаллизации в системе нафталин—изохинолин—бензол

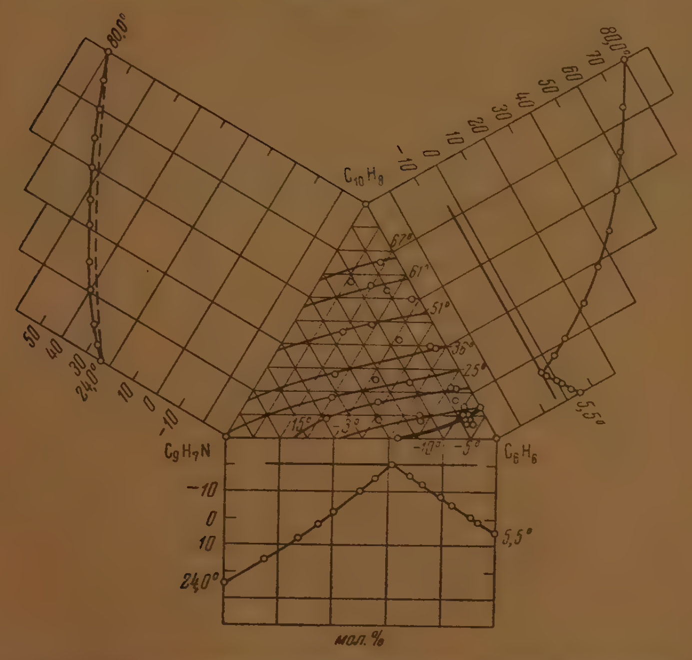



Рис. 5. Тройная система нафталин—изохинолин—бензол. Изотермы и линия $e_1e_2$ двойных эвтектик на полях кристаллизации; диаграммы *T*, *X* пограничных двойных систем

и сопровождаются внизу горизонтальными участками линий эвтектической кристаллизации при температурах: —15, —8,5 и —7,5° соответственно. Через точки, отвечающие эвтектической кристаллизации тройных смесей, проходит линия $e_1e_2$, связывающая точки двойных эвтектик

(—3,6° и —20,0°) пограничных двойных систем, изображенная в нижнем правом углу сводной треугольной диаграммы $T.X$, представленной на рис. 5. Линия $e_1e_2$ на рис. 5 разграничивает поле кристаллизации бензола от поля твердых растворов нафталин—изохинолин; последнее поле занимает подавляющую часть площади диаграммы. На рис. 5 показаны также изотермы кристаллизации в обоих полях диаграммы системы; большинство из них изображается слегка изогнутыми линиями.

Описанный на основании опытных данных тип системы нафталин — изохинолин — бензол хорошо может быть объяснен путем сопоставления формы и размеров ее компонентов (на основании рис. 3). Изохинолин с бензолом и нафталин с бензолом образуют две пары значительно разнящихся по структурным характеристикам сочетаний молекул, что приводит



Рис. 6. Пространственная модель $T.X$ системы инден—изохинолин—нафталин

Рис. 7. Пространственная модель $T, X$ системы нафталин—изохинолин—бензол

к эвтектическому типу соответствующих двойных систем. Эти же отличия компонентов, проявляясь в тройных смесях, обуславливают только что описанный тип тройной системы, на диаграмме которой есть два поля кристаллизации, разграничиваемых эвтектической линией.

Здесь, как и ранее, мы в заключение подчеркнем, что роль структурных характеристик учитываем без переоценки, т. е. высказываем приведенные объяснения типа изученных систем на основании совокупного учета структурного фактора с другими характеристиками компонентов (элементарный состав, неполярность или малая полярность и др.).

Для наглядного представления результатов исследования описанных тройных систем были изготовлены пространственные призматические модели $T, X$, фотографии которых даны на рис. 6 и 7. На рис. 6 видна наклонная, близкая к плоской форме поверхность $T.X$ начала кристаллизации (конца плавления) тройной системы инден—изохинолин—нафталин, ограниченная слегка изогнутыми линиями $T, X$ диаграмм пограничных двойных систем. На рис. 7 показаны формы двух полей начала кристаллизации (конца плавления) твердых фаз в тройной системе нафталин—изохинолин—бензол; видна также разграничивающая их эвтектическая линия.

## Выводы

1. Результаты исследования системы инден—изохинолин—нафталин показывают, что все изучавшиеся тройные смеси кристаллизовались при охлаждении из жидких расплавов в форме непрерывных твердых растворов: разница температур начала и конца кристаллизации была весьма небольшой (максимум ~ 8°). Эти данные позволяют заключить, что фазовые равновесия жидкость — кристаллы в системе $C_9H_8$ — $C_9H_7N$ — $C_{10}H_8$ относятся к сравнительно редко встречавшемуся до сих пор классическому типу простых непрерывных трехкомпонентных твердых растворов замещения.

2. Опытным путем установлено, что система нафталин — изохинолин— бензол относится к другому типу, на треугольной диаграмме (или пространственной модели) которого имеется линия двойных эвтектик, разграничивающая поле кристаллизации твердого раствора нафталин — изохинолин от поля бензола.

3. Найденные типы тройных систем объяснены с учетом сопоставления формы и размеров разрезов моделей молекул компонентов.

Донецкий индустриальный институт
им. Н. С. Хрущева
Сталино

Поступила
16.VII.1952

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Кравченко и И. С. Пастухова, Журн. прикл. химии, 25, 313, 1952.
2. В. М. Кравченко, Журн. физ. химии, 13, 133, 1939.
3. В. М. Кравченко, Журн. физ. химии, 24, 1033, 1950.

# О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ СПЛАВОВ Na+Pb и K+Na+Pb С ПАРАМИ ХЛОРИСТОГО ЭТИЛА

*В. А. Шушунов и Ю. Н. Барышников*

Исследованию кинетики реакции сплавов Na + Pb и K + Na + Pb с парами хлористого этила посвящены работы [1,2]. В цитированных работах кинетика соответствующих реакций исследовалась методом измерения периодов индукции. Существенный недостаток этого метода заключается в том, что не удается определить раздельно температурную зависимость скорости образования зародышей новой фазы и их роста.

В тех случаях, когда образующиеся продукты реакции не препятствуют развитию химического процесса, возможно и целесообразно изучать кинетику топохимических реакций путем измерения скорости превращения. При этих условиях можно определить кажущуюся энергию активации реакции, развивающейся на поверхности раздела исходной и вновь образующейся твердой фазы. В данной работе мы предприняли подобного рода исследование.

## Методика эксперимента

### Приготовление и очистка исходных веществ.

Мы работали со сплавом, приготовленным из чистых металлов. Сплавление металлов производилось следующим образом. Навеска свинца расплавлялась в пирексовой пробирке диаметром 2,4—2,6 см. К расплавленному свинцу порциями приблизительно по 0,3 г добавлялся натрий, тщательно очищенный от окисной пленки. Количество щелочного металла вычислялось заранее.

Приготовление тройного сплава K + Na + Pb производилось таким же способом, но так как калий очень мало растворим в свинце [3], то сначала мы готовили двойной сплав натрия со свинцом, к которому потом прибавляли калий. В этом случае мы получали вполне однородный тройной сплав. Приготовленный таким способом сплав засасывался в пирексовые трубки диаметром 0,8 см, что потом давало возможность легко очищать поверхность сплава от образовавшихся окислов металлов.

В каждом отдельном случае мы готовили не более 100—150 г сплава, который затем хранился в запаянных стеклянных ампулах. Многократные анализы сплавов на содержание щелочного металла показали, что в процессе сплавления металлов выгорает не более 0,3% натрия, калия или обоих вместе. Для проведения опытов мы пользовались хлористым этилом марки «химически чистый».

### Аппаратура и порядок проведения опытов

Кинетика реакции паров хлористого этила со сплавами свинца и щелочных металлов нами изучалась статическим методом по падению давления в реакционном сосуде. Так как пары хлористого этила и образующегося свинецорганического соединения растворяются в вакуумной замазке, то установка была собрана так, что во время реакции контакт паров органических соединений с замазкой был исключен.

Схема применявшейся нами установки изображена на рис. 1.

При закрытом кране *11* к вакуумной установке в месте, обозначенном на рисунке цифрой *8*, припаивался в вертикальном положении реакционный сосуд *5* со сплавом. Затем через кран *11* откачивались газы из перепускного сосуда *3* до вакуума порядка $10^{-4}$ мм рт. ст. При помощи магнита поднимался помещенный в реакционный сосуд железный стержень, который при своем падении разбивал шарик перемычки. При этом с вакуумной установкой сообщалась вторая половина реакционного сосуда, в которую помещен сплав. После разбивания шарика в реакционном сосуде всегда обнаруживалось некоторое количество газов, выделившихся при вторичном плавлении сплава в вакууме. Эти газы также откачивались. Вслед за этим (при закрытом кране *11*) через кран *10* из колбы *2* в реакционный сосуд впускались пары хлористого этила.

Поднимая наполненный ртутью резервуар *17*, мы выжимали пары галоидалкила в перепускной сосуд *3*, который при этом также заполняли ртутью до предела, обозначенного цифрой 7. Давление паров этилхлорида в реакционном сосуде при этом до-

стигало заданного значения. Закрыв кран *12*, мы замечали время начала опыта и по шкале ртутного манометра *4* следили за изменением давления, которое характеризовало интенсивность химического процесса.

Для заполнения парообразным хлористым этилом колбы *2* служил небольшой сосуд *1* с жидким препаратом, из которого при многократном вымораживании тщательно удалялся растворившийся в жидкости воздух.

Наиболее ответственной частью описанной установки является реакционный сосуд, изображенный отдельно на рис. 2. Он представляет собою сочетание цилиндров из тонкостенных стеклянных трубок, различающихся размером в сечении. Цилиндр меньшего диаметра имеет впаянную стеклянную перегородку, переходящую в шарик *1*, который легко разбивается при ударе об него железного стержня *4*.

Цилиндрические части реакционного сосуда *А* и *Б* (см. рис. 2, *а*) представляют собою стеклянные трубки диаметром 8 мм и длиной трубка *А* — 15 см, а трубка *Б* — 8 см. Часть реакционного сосуда *2* представляет собою стеклянный цилиндр диаметром 3 см и длиной 5 см.

На рис. 2, *а* изображен реакционный сосуд до переплавления, а на рис. 2, *б* — после переплавления в нем сплава 3.

Рис. 1. Схема установки

Заранее приготовленный и очищенный с поверхности от окислов сплав в количестве 30—40 г помещался в реакционный сосуд, как это показано на рис. 2, *а*. Затем реакционный сосуд концом *Б* припаивался к отростку 16-вакуумной установки. После этого на трубке *Б* делалась перетяжка (см. рис. 2, *а*) и через кран *14* из реакционного сосуда откачивался воздух. Когда удаление газа закончилось, в месте пертяжки сосуд отпаивался от вакуумной установки, и сплав осторожно расплавлялся в пламени газовой горелки. Нагревание сплава производилось при горизонтальном положении реакционного сосуда. Когда сплав становился жидким, то реакционный сосуд равномерно вращался вокруг цилиндрической оси, и сплав кристаллизовался в виде ровного металлического слоя с блестящей внутренней поверхностью. Если сплав был бинарным, то он имел крупнокристаллическую сруктуру, если же тройным, то представлял собою мелкокристаллическую твердую фазу. Толщина такого слоя из сплава равна нескольким миллиметрам.

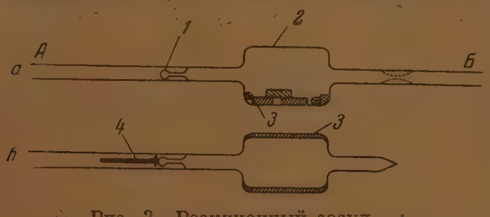


Рис. 2. Реакционный сосуд

Поместив железный стержень *4* в реакционный сосуд с переплавленным сплавом (рис. 2, *б*), мы припаивали последний концом *А* к вакуумной установке, изображенной на рис. 1, в месте, обозначенном на схеме цифрой 8, и производили описанные выше операции.

Геометрическая поверхность внутренней части слоя из сплава была приблизительно равна 45 см², а объем реакционного сосуда вместе с незаполненной ртутью частью манометра равен 50 см³.

## Результаты эксперимента

### Характер кинетических кривых

Уже в процессе проведения предварительных опытов было обнаружено, что реакция паров хлористого этила со свинцово-натриевыми сплавами может идти сравнительно быстро даже при комнатной температуре. Сначала предварительные опыты, а потом подробные исследования [1, 2, 4] показали, что наиболее активным из бинарных сплавов натрия со свинцом по отношению к парообразному хлористому этилу является интерметаллическое соединение NaPb. Однако этот сплав легко реагирует только с парами $C_2H_5Cl$. Если же хлористый этил заменить бромистым этилом, то скорость реакции становится ничтожно малой. По этой причине

мы исследовали только кинетику реакции $C_2H_5Cl$ со сплавами различного состава.

Автокаталитический характер реакции паров хлористого этила со сплавом свинца и щелочных металлов был обнаружен уже ранее [1]. Наличие этого явления объясняется специфичностью протекания топохимических процессов. Подтверждением этого положения могут служить результаты нескольких опытов, проведенных на одном и том же сплаве. На рис. 3 по данным двух последовательно проведенных опытов построены две кинетические кривые, показывающие как происходит падение давления паров $C_2H_5Cl$ со временем реакции. Кривая *1* относится к опыту, проведенному с вновь приготовленным сплавом. Она имеет S-образную форму, типичную для очень многих топохимических реакций.

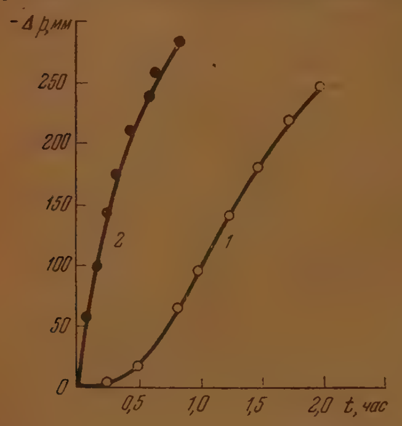



Рис. 3. Падение давления паров хлористого этила со временем реакции. $p_0 = 480$ мм рт. ст.; $T = 25$ °С. Сплав — NaPb.

После окончания реакции, образовавшееся свинецорганическое соединение откачивалось и вымораживалось в ловушке, погруженной в жидкий воздух. Когда давление в реакционном сосуде понизилось до величины порядка $10^{-3}$ мм рт. ст., реакционный сосуд погружался в термостат с заданной температурой. Через 3—4 мин. после этой операции в реакционный сосуд впускались пары хлористого этила, и мы наблюдали за изменением их давления со временем реакции. Кривая *2*, рис. 3. показывает, как в данном случае происходило падение давления паров $C_2H_5Cl$ в процессе топохимического превращения. Здесь видно, что во втором опыте совсем отсутствует период индукции, и реакция протекает с максимальной скоростью при этой температуре в начальный момент топохимического превращения. Из сравнения кинетических кривых *1* и *2* рис. 3 видно, что реакция в опыте, проведенном второй раз на том же самом сплаве, протекает со значительно большей скоростью, чем реакция, проведенная первый раз на вновь приготовленном сплаве.

Весьма характерным для кинетики топохимических реакций является спрямление начальных участков кинетических кривых $-\Delta p = f(t)$ с температурой. Это явление неоднократно отмечалось уже раньше (например, в статье В. А. Шушунова и А. П. Аурова [5]), однако оно не проявлялось так отчетливо, как в данной реакции.

На рис. 4 изображены две кинетические кривые, снятые при различной температуре, но при неизменных прочих условиях. В то время как кривая *1*, снятая при 25° С, имеет отчетливо выраженный период индукции, для кривой *2* того же рисунка это не является характерным. При еще более высокой температуре уже совсем не удается заметить самоускорения изученной нами реакции. Изменению характера обсуждаемых кинетических кривых с температурой в работах по топохимии до сих пор не уделялось достаточного внимания, что иногда приводило к ошибочным выводам.

## Влияние температуры на скорость реакции

Скорость реакции парообразоного хлористого этила со сплавом NaPb с температурой сначала быстро увеличивается, достигает максимального значения, а потом прогрессивно уменьшается. Повышение температуры на 15—20° при этом может сопровождаться уменьшением скорости реакции в несколько сот раз. Надо заметить, что здесь не достигается температура

термического разложения продукта реакции, и нагревание никогда не превышало 60—70° С.

На рис. 5 показано, как изменяется начальная скорость реакции с температурой. Экспериментальные точки этого рисунка получены в опытах, проведенных на одном и том же сплаве. Это обусловливает сохранение неизменной площадь геометрической поверхности реагирующего сплава.

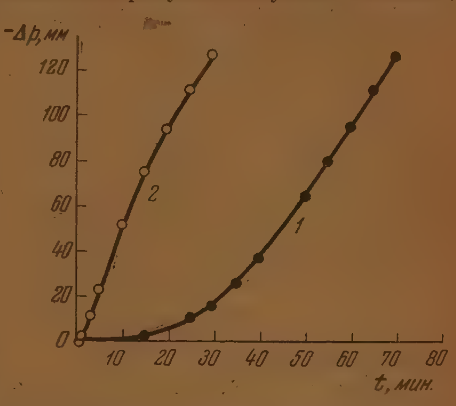



Рис. 4. Падение давления паров хлористого этила со временем реакции при 25° (кривая *1*) и 35 °С (кривая *2*). $p_0 = 480$ мм рт. ст. Сплав — NaPb

Опыты в данном случае осуществлялись следующим образом. При температуре 40—50° С и начальном давлении паров хлористого этила, равном 500 мм рт. ст., мы проводили 2—3 опыта до падения давления в реакционном сосуде на 60—70% от начального его значения. При этих условиях проведения эксперимента наблюдается слабо выраженный автокатализ реакции, что указывает на наличие малой локализации топохимического процесса. После проведения 2—3 таких опытов вся поверхность сплава, лишенная окисной пленки, покрывается твердыми продуктами топохимического превращения — NaCl и Pb. Это, в свою очередь, обусловливает постоянство площади геометрической поверхности реагирующего сплава.

Образовавшееся свинецорганическое соединение после каждого опыта откачивалось при температуре реакционного сосуда в 40—45° С и вымораживалось в ловушке, погруженной в жидкий воздух.

Специальные опыты показали, что таким образом можно провести 15—20 опытов без заметного замедления процесса слоем образовавшихся при реакции твердых продуктов.

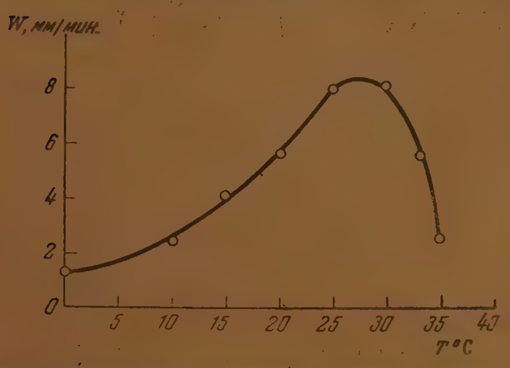



Рис. 5. Зависимость начальной скорости реакции от температуры. $p_0 = 200$ мм рт. ст. Сплав — NaPb

В дальнейшем опыты проводились в той же последовательности при других заданных температурах.

Мы изучили температурную зависимость начальной скорости топохимической реакции, измеренной при постоянном начальном давлении паров галоидалкила. Как видно из рис. 5 кривые, выражающие эту зависимость, состоят из двух ветвей: низкотемпературной и высокотемпературной. Первая из них соответствует области изменения температуры, в которой остается справедливым закон Аррениуса. Вторая ветвь той же кривой показывает прогрессивное уменьшение скорости реакции с температурой. При достижении определенного значения последней реакция идет так медленно, что ее можно считать практически не идущей. Эта температура названа критической. Что критическая температура не является следствием каких-либо необратимых процессов, протекающих в сплаве, можно легко убедиться, если быстро понизить температуру. Такое понижение температуры сопровождается ростом скорости топохимической реакции до значения, соответствующего именно этой температуре для опытов,

проведенных без предварительной выдержки сплава при критической температуре [4]. Было установлено ранее [4,6], а также обнаружено в данной

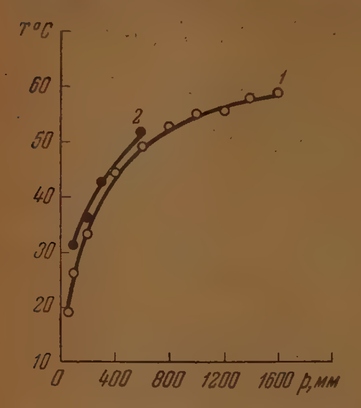



Рис. 6. Зависимость критической температуры от давления паров хлористого этила. Кривая *1* построена по измерениям периодов индукции, кривая *2* — начальных скоростей реакции. Сплав — NaPb

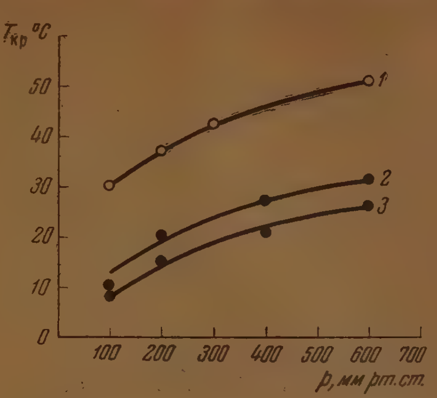



Рис. 7. Зависимость критической температуры от давления для реакции $C_2H_5Cl$ со сплавами различного состава. Кривая *1* снята со сплавом NaPb, кривая *2* — со сплавом состава 50 ат. % Pb + 10 ат. % K + 40 ат. % Na и кривая *3* — со сплавом состава 50 ат. % Pb + 20 ат. % K + 30 ат. % Na

работе, что явление критической температуры очень хорошо воспроизводится.

Значение критической температуры данной реакции зависит от давления паров галоидалкила и от состава тройного сплава.

## Зависимость критической температуры от давления паров хлористого этила и от состава тройного сплава

Мы установили, что каждому значению давления паров хлористого этила соответствует определенная критическая температура. С повышением давления паров $C_2H_5Cl$ критическая температура возрастает, независимо от того, протекает ли реакция на чистой поверхности сплава, или на поверхности, покрытой продуктами топохимического превращения.

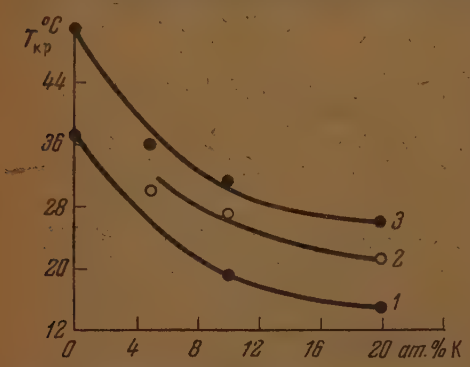



Рис. 8. Зависимость критической температуры от степени замещения натрия калием в интерметаллическом соединении NaPb. Кривые *1*, *2* и *3* сняты соответственно при 200, 400 и 600 мм рт. ст. паров $C_2H_5Cl$

На рис. 6 по экспериментальным данным построены две кривые. Первая из них соответствует реакции паров $C_2H_5Cl$ с чистым сплавом NaPb, а вторая — с тем же сплавом, но покрытым с поверхности твердыми продуктами топохимического превращения из предыдущих опытов, проведенных на том же образце. Полученные нами экспериментальные данные хорошо описываются эмпирической формулой:

$$p = K \cdot e^{-\gamma/RT_{кр}}, \quad (1)$$

где $p$ — соответствующее давление паров хлористого этила, а $k$ — постоянная величина.

Дальнейшие наши исследования этого интересного явления показали, что формула (1) описывает ту же закономерность для реакции с тройными сплавами K + Na + Pb.

На рис. 7 через экспериментальные точки проведены три кривые, показывающие одинаковый характер зависимости критической температуры от давления паров галоидалкила для их реакции со сплавами различного состава.

Критическая температура понижается с замещением натрия в NaPb калием. Нам удалось изучить эту зависимость вплоть до замещения 40% натрия калием. Установлено при этом, что с ростом концентрации калия в тройном сплаве критическая температура сначала сильно понижается, но в дальнейшем этот эффект становится мало заметным. Эта зависимость изображена в виде кривых на рис. 8.

## Обсуждение результатов эксперимента

Реакция образования свинецорганического соединения является сложной и, по всей видимости, протекает последовательно через следующие стадии. Сначала пары хлористого этила адсорбируются на сплаве и $C_2H_5Cl_{адс}$ реагирует с интерметаллическим соединением NaPb, причем образуется промежуточное соединение — $NaPb \cdot C_2H_5Cl$:

$$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_5Cl_{адс}. \quad (I)$$

$$NaPb + C_2H_5Cl_{адс} \rightarrow NaPb \cdot C_2H_5Cl. \quad (II)$$

Промежуточное соединение $NaPb \cdot C_2H_5Cl$ в дальнейшем может дать диэтилсвинец или же распасться на исходные продукты:

$$2NaPb \cdot C_2H_5Cl \rightarrow 2NaCl + Pb(C_2H_5)_2 + Pb, \quad (III)$$

$$NaPb \cdot C_2H_5Cl \rightarrow NaPb + C_2H_5Cl_{адс}. \quad (IV)$$

Вновь возникшее вещество $Pb(C_2H_5)_2$ способно в дальнейшем превращаться следующим образом:

$$Pb(C_2H_5)_2 + NaPb \cdot C_2H_5Cl \rightarrow Pb(C_2H_5)_3 + NaCl + Pb, \quad (V)$$

$$Pb(C_2H_5)_3 + NaPb \cdot C_2H_5Cl \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + NaCl + Pb. \quad (VI)$$

Надо считать, что реакции (III), (V) и (VI) протекают с большой скоростью, так как в них участвуют промежуточные соединения, обладающие высокой реакционной способностью.

Следовательно, стадией, определяющей скорость всей химической реакции, является синтез промежуточного соединения $NaPb \cdot C_2H_5Cl$.

Образующийся в результате химической реакции хлористый натрий катализирует процессы (II) и (IV)

$$NaPb + C_2H_5Cl_{адс} + NaCl \rightarrow NaPb \cdot C_2H_5Cl + NaCl. \quad (VII)$$

$$NaPb \cdot C_2H_5Cl + NaCl \rightarrow NaPb + C_2H_5Cl_{адс} + NaCl. \quad (VIII)$$

Если мы будем рассчитывать скорость суммарной реакции на 1 см$^2$ поверхности раздела фаз NaPb и NaCl, то получим следующее выражение:

$$\frac{dx_1}{dt} = k' [C_2H_5Cl_{адс}] - k'' [Z]. \quad (2)$$

Здесь $x_1$ — количество вновь образовавшегося вещества, $[C_2H_5Cl_{адс}]$ — поверхностная концентрация адсорбированных молекул галоидалкила и $[Z]$ — поверхностная концентрация промежуточного соединения.

Первый член правой части равенства выражает скорость прямой, а второй член — скорость обратной реакции.

Если положить

$$\begin{aligned} [C_2H_5Cl_{адс}] &= bp^n, \\ k'b &= k_1' e^{-E_1/RT}, \\ k''[Z] &= k_2' e^{-E_2/RT}; \\ k_1' p^n e^{-E_1/RT} - k_2' e^{-E_2/RT} &= \varphi_1, \end{aligned} \tag{3}$$

где $p$ — давление паров хлористого этила, $n$ — постоянная величина, то получим следующее выражение для скорости гетерогенной реакции:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1' p^n e^{-E_1/RT} - k_2' e^{-E_2/RT} = \varphi_1. \tag{4}$$

Если же площадь поверхности $S$, на которой развивается топохимическая реакция, изменяется со временем превращения, то будет изменяться соответствующим образом и скорость процесса:

$$\frac{dx}{dt} = \varphi_1 S. \tag{5}$$

Изменение площади реакционной поверхности $S$ со временем превращения обусловлено тем, что топохимический процесс протекает преимущественно на поверхности раздела исходной и вновь образующейся твердой фазы. Это ведет к тому, что на чистой поверхности сплава сначала образуются зародыши хлористого натрия, которые потом увеличиваются в объеме со временем реакции.

Будем считать, что зародыш новой фазы имеет форму полусферы, как это изображено на рис. 9. Поверхность отдельного зародыша изменяется пропорционально $r^{2/3}$ или его весовому количеству $x_i$ в степени $^2/_3$.

Следовательно, для отдельного зародыша формула (5) будет иметь вид

$$\frac{dx_i}{dt} = \varphi_2 x_i^{2/3}. \tag{6}$$

После интегрирования уравнения (6) мы получим следующее выражение

$$x_i = \frac{1}{27} \varphi_2^3 t^3, \tag{7}$$

так как при $t = 0$ и $x_i = 0$.

Если мы имеем не один, а несколько одновременно возникших зародышей новой фазы, то для этого случая получим аналогичную зависимость:

$$x = \frac{1}{27} \varphi_3^3 t^3. \tag{8}$$

Здесь $x$ представляет собою массу вещества, образовавшегося в результате возникновения и развития нескольких зародышей новой фазы.

Учитывая, что падение давления паров галоидалкила пропорционально количеству вновь образовавшегося вещества, мы получаем следующее выражение:

$$-\Delta p = \frac{1}{27} \varphi^3 t^3 = \frac{1}{27} \left(k_1 p^n e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT}\right)^3 t^3. \tag{9}$$

Формула (9) справедлива только для начальной стадии топохимической реакции, когда зародыши новой твердой фазы еще не соприкасаются

друг с другом. С момента такого соприкосновения показатель степени при $t$ в формуле (9) будет постепенно уменьшаться до единицы, так как фронт топохимической реакции со временем превращения будет сглаживаться и, наконец станет плоским. Кроме того, эта формула не учитывает образования новых зародышей, возникших в процессе реакции.

Если пренебречь вторым членом, стоящим в скобках выражения 1(9), что вполне допустимо при низких температурах, то мы получим формулу, выражающую зависимость падения давления паров галоидалкила со временем реакции, учитывающую изменение концентрации парообразной фазы в реакционном сосуде:

$$-\Delta p = k_1^3 p^{3n} e^{-3E_1/RT} t^3. \tag{10}$$

Ранее было показано [1], что для данной реакции $n = 1/2$.

Насколько подтверждается экспериментально формула (9) с учетом поправки, вносимой формулой (10), видно из рис. 10, на котором построены графики в координатах $-\Delta p$ и $t^3$, а также в координатах $-\Delta p$ и $t$. Из этого рисунка видно, что линейная зависимость $-\Delta p$ от $t^3$ сохраняется в значительном интервале времени от начала реакции, что подтверждает развитые здесь теоретические положения.

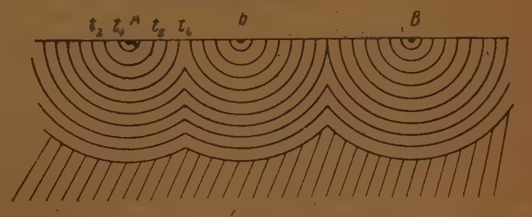


Рис. 9. Схема развития топохимической реакции

Если проводить реакцию при относительно низкой температуре и со сплавом с постоянной реагирующей поверхностью, то опять можно будет

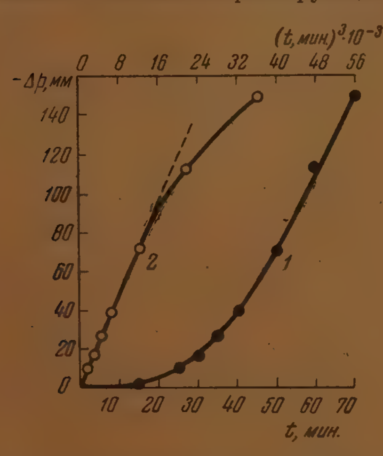



Рис. 10. Кинетические кривые — $\Delta p = f(t)$ для реакции паров $C_2H_5Cl$ со сплавом NaPb. Масштаб по абсциссе для кривой *1* снизу, а для прямой *2* — сверху

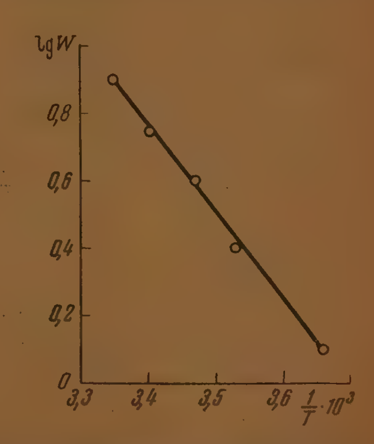



Рис. 11. Зависимость начальной скорости реакции от температуры в координатах $\lg W_н$ и $1/T$. $p_0 = 200$ мм рт. ст. Сплав — NaPb

пренебречь вторым членом формулы (4). Тогда для скорости топохимической реакции будем иметь следующее выражение:

$$\frac{dx}{dt} = W = k'_1 p^n e^{-E_1/RT}. \tag{11}$$

Исследуя зависимость начальной скорости $W_н$ от температуры при постоянном начальном давлении, мы определили значение кажущейся энергии активации $E_1$. С этой целью по экспериментальным данным мы построили график в координатах $\lg W_н$ и $1/T$ при начальном давлении паров хлористого этила, равном 200 мм рт. ст. Как видно из рис. 11, экспериментальные точки лежат близко от проведенной через них прямой, из наклона которой мы вычислили значение $E_1$, равное 12 500 кал/моль.

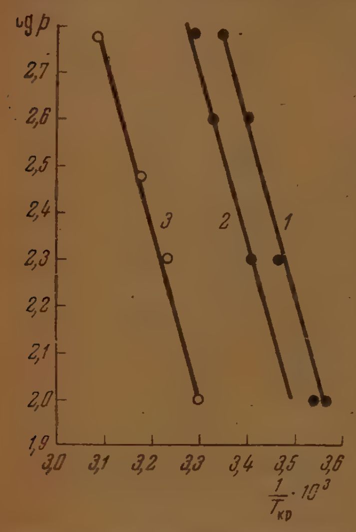



Рис. 12. Зависимость критической температуры от давления паров хлористого этила в координатах $\lg p$ и $1/T_{кр}$. Прямые *1*, *2* и *3* отвечают кривым *3*, *2* и *1* рис. 7

Следует отметить, что методом измерения температурной зависимости периодов индукции [1] также была определена $E_1$, но ее значение в этом случае было найдено равным 21 000 кал/моль.

Различие в значениях $E_1$, определенных двумя указанными методами, объясняется тем, что за время периода индукции происходит образование и рост зародышей новой твердой фазы. Так как образование таких зародышей требует большей энергии активации, чем это необходимо для их дальнейшего роста, то определенная из температурной зависимости периодов индукции кажущаяся энергия активации будет больше соответствующей величины для топохимической реакции, развивающейся на поверхности раздела исходной и вновь образующейся твердой фазы.

С повышением температуры растет второй член формулы (4), так что скорость распада промежуточного соединения на исходные продукты становится измеримой. Так как в нашем случае, т. е. для экзотермической реакции, $E_2 > E_1$, то скорость обратной реакции растет с температурой быстрее, чем скорость прямого процесса. При некоторой критической температуре $T_{кр}$ скорости обоих процессов будут почти равны друг рдугу, а скорость суммарной реакции $W$ будет ничтожно малой.

В этом случае мы можем считать, что

$$k_1' p^n e^{-E_1/RT_{кр}} - k_2' e^{-E_2/RT_{кр}} = 0. \qquad (12)$$

Из этого равенства получаем следующее выражение:

$$p = \left(\frac{k_2'}{k_1'}\right)^{1/n} e^{-(E_2-E_1)/nRT_{кр}}. \qquad (13)$$

Легко заметить, что теоретически выведенная формула (13) совпадает с эмпирической формулой (1), если положить, что

$$K = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/n} \quad и \quad \gamma = \frac{E_2 - E_1}{n}.$$

На рис. 12 через экспериментальные точки проведена прямая *3* в координатах $\lg p$ и $1/T_{кр}$ для реакции паров хлористого этила со сплавом NaPb. Как видно из рисунка, экспериментальные точки расположены близко от прямой, что подтверждает справедливость формулы (13). Из наклона этой прямой при $n = 1/2$ было найдено, что $E_2 - E_1 = 8000$ кал/моль. Зная $E_1$ и $E_2 - E_1$, мы определили значение $E_2$, которое оказалось равным 20 500 кал/моль.

Интересно отметить, что с замещением натрия в сплаве калием сильно понижается критическая температура, но, как видно из рис. 12, наклон прямых *1*, *2* и *3* при этом остается неизменным. Это значит, что такое изменение состава сплава не влияет на разность $E_2 - E_1$. Кроме того, ранее было установлено [2], что примеси калия сильно понижают значение $E_1$.

Учитывая то, что замещение натрия в NaPb калием понижает $E_1$, но не изменяет разность $E_2 - E_1$, мы должны считать, что это замещение сопровождается также понижением значения $E_2$. Следовательно, присутствие калия катализирует прямую и обратную реакцию в одинаковой степени.

## Выводы

1. Установлено, что с ростом температуры самоускорение реакции парообразного хлористого этила со сплавами NaPb и K + Na + Pb становится все менее и менее отчетливо выраженным. При повышенных температурах эти кинетические кривые совсем теряют S-образную форму. В работе показано, что это явление обусловлено различием в температурном коэффициенте скорости топохимических реакций, развивающихся на чистой поверхности исходной фазы и на поверхности раздела исходной и вновь образующейся твердой фазы.

2. Из температурной зависимости начальной скорости реакции паров $C_2H_5Cl$ с NaPb вычислено значение кажущейся энергии активации топохимического процесса, развивающегося на поверхности раздела исходной и вновь образующейся твердой фазы. Оно равно 12 500 кал/моль.

3. Изучена зависимость критической температуры от давления парообразного хлористого этила для реакции паров $C_2H_5Cl$ со сплавами NaPb и K + Na + Pb.

4. Исследована зависимость критической температуры от степени замещения натрия в интерметаллическом соединении NaPb калием. Показано, что с ростом концентрации калия в тройном сплаве уменьшается значение критической температуры.

Горьковский государственный университет

Поступила 24.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко, М. И. Гербер, М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. химии, 20, 1347, 1946.
2. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Журн. физ. химии, 22, 161, 1948.
3. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, ГОНТИ, 1941.
4. М. Б. Нейман и В. А. Шушунов, Кинетический метод физико-химического анализа, АН СССР, 1948.
5. В. А. Шушунов и А. П. Ауров, Журн. физ. химии, 23, 1197, 1949.
6. В. А. Шушунов, Журн. физ. химии, 23, 1322, 1949.

# ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ ОТ ЧАСТОТЫ ВНЕШНЕГО ПОЛЯ И ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА. IV

## (СЛУЧАЙ СИММЕТРИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА)

***И. А. Мирцхулава***

### Электропроводность сильных электролитов по теории Дебая — Гюккеля

Согласно теории Дебая — Гюккеля, каждый ион в растворе окружен ионным облаком другого знака, поэтому его заряд оказывается частично экранированным, вследствие чего потенциал иона с расстоянием убывает быстрее, чем заряда в среде диэлектрика. Основное уравнение Дебая — Гюккеля, определяющее потенциал такого экранированного иона, имеет следующий вид:

$$\Delta\Psi_i = \frac{8\pi n Z_i \varepsilon}{D} \operatorname{sh} \frac{Z_i \varepsilon \Psi_i}{kT}, \tag{1}$$

где $z_i$ — электровалентность иона сорта $i$.

Полагая $z_i \varepsilon \Psi_i \ll kT$, т. е., электростатическая энергия иона значительно меньше энергии его поступательного теплового движения, получим

$$\Delta\Psi_i = \varkappa^2 \psi_i,$$

где

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi n z^2 \varepsilon^2}{DkT}. \tag{2}$$

$\frac{1}{\varkappa}$ определяет толщину ионного облака.

Упрощенное уравнение (2) допускает решение вида

$$\Psi_i = \frac{z_i \varepsilon}{Dr} e^{-\varkappa r}. \tag{3}$$

Это приближенное решение основного уравнения (1) приводит к эмпирической формуле Кольрауша:

$$\lambda = A - B\sqrt{\gamma}, \tag{4}$$

где $\lambda$ — эквивалентная электропроводность, $A$ и $B$ — некоторые постоянные, а также к формуле:

$$D - D_0 = a\sqrt{\gamma}, \tag{5}$$

где $D_0$ — диэлектрическая постоянная чистого растворителя, $a$ — некоторая постоянная.

Как известно, границы применимости теории Дебая — Гюккеля, следовательно и формулы (4) и (5), определяются условием Крамерса [1]:

$$\frac{z_i z_j \varepsilon^2 \varkappa}{DkT} \ll 1. \tag{6}$$

Крамерс показал на основе законов статистической механики, что при таких концентрациях электролита, когда условие (6) не выполняется, основное уравнение (1) становится принципиально неверным, и приме-

нение более точных решений этого уравнения с целью расчета свойств концентрированных расчетов лишено смысла.

Мною было показано, что в основе теории Дебая — Гюккеля лежит бинарное взаимодействие ионов и не учитывается трех-, четырех-,... -кратное взаимодействие. При этом оказывается, что условие Крамерса определяет границу тех концентраций, для расчета которых можно ограничиться двукратным взаимодействием ионов. Следовательно, при больших концентрациях, когда условие (6) не выполняется, трех-, четырех-,... -кратным взаимодействием ионов нельзя пренебречь.

Заметим, что формулы (4) и (5) получены, исходя из выражения для потенциала (3). Это решение соответствует схематическому условию о точечном характере ионов, а современная теория растворов вынуждена учитывать определенный конечный поперечник ионов, и поэтому целью настоящей работы является получение более высокого приближения для зависимости диэлектрической постоянной и коэффициента электропроводности от концентрации с учетом трех-, четырех-,...,-кратных взаимодействий, а также с учетом ионных поперечников.

## Определение функции распределения

Функции распределения ионов с учетом многократных взаимодействий имеют следующий вид [2]:

$$W^{*}_{ij} = W_{ij} + \sum_{k}\int (W_{ijk} - W^{0}_{ijk})\, dV_R + \sum_{k,\,m}\int (W_{ijkm} - W^{0}_{ijkm})\, dV_R\, dV_m + \ldots \quad (A),$$

$W_{ij}$, $W_{ijk}$, ... определяются из следующих дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial t} W_{ij} = \frac{1}{\rho_i} \operatorname{div}_p [e_i \operatorname{grad}_p \Psi^p_j + kT \operatorname{grad}_p W_{ij} - e_i E W_{ij}] + $$
$$+ \frac{1}{\rho_j} \operatorname{div}_Q [e_j \operatorname{grad}_Q \Psi^Q_i + kT \operatorname{grad}_Q W_{ij} - e_j E W_{ij}];$$
$$\frac{\partial}{\partial t} W_{ijk} = \frac{1}{\rho_i} \operatorname{div}_p [e_i \operatorname{grad}_p \Psi^p_{jk} + kT \operatorname{grad}_p W_{ijk} - e_i E W_{ijk}] +$$
$$+ \frac{1}{\rho_j} \operatorname{div}_Q [e_j \operatorname{grad}_Q \Psi^Q_{ik} + kT \operatorname{grad}_Q W_{ijk} - e_j E W_{ijk}] +$$
$$+ \frac{1}{\rho_k} \operatorname{div}_R [e_k \operatorname{dgra}_R \Psi^R_{ij} + kT \operatorname{grad}_R W_{ijk} - e_k E W_{ijk}] \quad (7)$$

и т. д.

Для того чтобы найти общее решение уравнений (7), сначала построим решение этих уравнений для случая равновесия электролита при отсутствии внешнего электрического поля. В этом случае первое уравнение из системы (7) дает

$$\frac{1}{\rho_i} \operatorname{div}_p [e_i \operatorname{grad}_p \overline{\Psi}^p_j + kT \operatorname{grad}_p \overline{W}_{ij}] +$$
$$+ \frac{1}{\rho_j} \operatorname{div}_Q [e_i \operatorname{grad}_Q \overline{\Psi}^Q_i + kT \operatorname{grad}_Q \overline{W}_{ij}] = 0. \quad (8)$$

Полагая

$$\overline{W}_{ij} = n_i n_j (1 + \overline{F}_{ij}) = n_i n_j e^{-\frac{z_i \varepsilon \Psi^p_j}{kT}}, \quad (9)$$

после несложных преобразований получаем

$$\Delta\overline{F} - \frac{1}{1+\overline{F}} \left(\frac{\partial \overline{F}}{\partial \rho}\right)^2 = F(1 + q\overline{F}), \quad (10)$$

где $\overline{F} = F_{12}$, $\rho = \varkappa r$, $q = {}^1/_2$ — для симметрического электролита. Уравнение (10) можно получить непосредственно из формулы (1), если заменить $\overline{\Psi}$ по формуле (9). Таким образом, уравнение (8) эквивалентно уравнению Дебая — Гюккеля (1).

При малых концентрациях ионов, распределение их будет мало отличаться от равномерного распределения, т. е. $\overline{F} \ll 1$. В этом случае уравнение (10) переходит в следующее

$$\Delta \overline{F} = \overline{F}. \tag{11}$$

Этим приближением ограничивается теория разбавленных растворов сильных электролитов. Решение уравнений (11), с учетом поперечников ионов, имеет вид:

$$\overline{F} = \frac{e^2}{DakT} \frac{x}{1+x} \frac{e^{x-\rho}}{\rho} = \lambda X_1,$$

где

$$\lambda = \frac{z^2 \varepsilon^2 x}{DakT\,(1+x)} e^x; \quad \varkappa a = x;$$

$a$ — поперечник иона. Заметим, что предположение $a = 0$ не совместимо с основным уравнением Дебая — Гюккеля (1), что доказывается в работе Гронваля, Ла-Мера и Зандведа [3].

В случае симметрического электролита ($q = {}^1/_2$), решение уравнений (10) удобно искать в виде ряда:

$$\overline{F} = \lambda \overline{X}_1 + \lambda^2 \overline{X}_2 + \lambda^3 \overline{X}_3 + \ldots \tag{12}$$

Подставляя (12) в (10) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $\lambda$, получим

$$\begin{gathered} \Delta_\rho \overline{X}_1 = \overline{X}_1, \\ \Delta_\rho \overline{X}_2 - \overline{X}_2 = \frac{1}{2} \overline{X}_1^2 + \left(\frac{d\overline{X}_1}{d\rho}\right)^2; \\ \Delta_\rho \overline{X}_3 - \overline{X}_3 = \overline{X}_1 \overline{X}_2 + 2 \frac{d\overline{X}_1}{d\rho} \frac{d\overline{X}_2}{d\rho} - \overline{X}_1 \left(\frac{d\overline{X}_1}{d\rho}\right)^2 \end{gathered} \tag{13}$$

и т. д.

Общим решением уравнений (13) будет

$$\overline{X}_n = \frac{1}{2} \varphi_2 \int \rho^2 \varphi_1 f_n \, d\rho - \frac{1}{2} \varphi_1 \int \rho^2 \varphi_2 f_n \, d\rho, \tag{14}$$

где $\varphi_1 = \frac{e^{-\rho}}{\rho}$ и $\varphi_2 = \frac{e^\rho}{\rho}$ являются двумя частными решениями однородного уравнения

$$\Delta \varphi - \varphi = 0,$$

$f_n$ — правая часть уравнения (12).

Подставляя в формуле (14) $f_2 = \frac{1}{2} \overline{X}_1^2 + \left(\frac{d\overline{X}_1}{d\rho}\right)^2$, где $\overline{X}_1 = \frac{e^{-\rho}}{\rho}$, получим $\overline{X}_2 = \frac{1}{2} \overline{X}_1^2$. Аналогично, полагая

$$f_3 = \overline{X}_1 \overline{X}_2 + 2 \frac{d\overline{X}_1}{d\rho} \frac{d\overline{X}_2}{d\rho} - \overline{X}_1 \left(\frac{d\overline{X}_1}{d\rho}\right)^2 = \frac{1}{2} \overline{X}_1^3 + \overline{X}_1 \left(\frac{d\overline{X}_1}{d\rho}\right)^2,$$

получим

$$\overline{X}_3 = \frac{1}{6} \overline{X}_1^3 + \frac{1}{6} \overline{X}_1 \left(E_i(2\rho) - 2e^{2\rho} E_i(4\rho)\right),$$

где

$$E_i(\alpha\rho) = \int_{\rho}^{\infty} \frac{e^{-\alpha u}}{u}\, du.$$

Таким образом

$$\overline{X}_1 = \frac{e^{-\rho}}{\rho},$$

$$\overline{X}_2 = \frac{1}{2}\overline{X}_1^2, \tag{15}$$

$$\overline{X}_3 = \frac{1}{6}\overline{X}_1^3 + \frac{1}{6}\overline{X}_1\left(E_i(2\rho) - 2e^{2\rho}E_i(4\rho)\right)$$

и т. д.

Заметим, что параметр $\lambda$ в формуле (12) совпадает с параметром Крамерса (6) $\left(\text{отличается от него лишь множителем } \frac{e^x}{1+x} \approx 1\right)$.

Точное решение неупрощенного дифференциального уравнения (1) было найдено Гронвалем, Ла-Мером и Зандведом путем преобразования уравнения (1) в интегральное [3]. Это решение имеет следующий вид (для случая симметрического электролита):

$$\Psi_i = \frac{z_i e}{Da}\left[X_1 + \left(\frac{z_i^2 e^2}{DakT}\right)^3 X_3 + \ldots\right],$$

где

$$X_1 = \frac{x}{1+x}\frac{e^{x-\rho}}{\rho},$$

$$X_3 = -\frac{1}{6}\left(\frac{x}{1+x}\right)^3 \frac{e^{x-\rho}}{\rho}\left[\frac{1}{1+x} - e^{2x}E(2x) + \frac{2(1+x)}{1+x}e^{4x}E(4x) - \right.$$
$$\left. - 2e^{2x+2\rho}E(4\rho) + e^{2x}E(2\rho)\right],$$

где

$$E(\alpha x) = \int^{\infty} \frac{e^{\alpha u}}{u}\, \alpha u.$$

Подставляя это решение для $\Psi_i$ в $e^{\frac{z e \Psi_i}{kT}} = 1 + \overline{F}$, для $\overline{F}$ получим решение, совпадающее с (12).

Решение уравнения (16) будем искать в виде:

$$W_{ij} = \overline{W}_{ij} + n_i n_j g_{ij} = n_i n_j (1 + \overline{F}_{ij} + g_{ij}). \tag{16}$$

Подставляя (16) в (7) и принимая во внимание точное уравнение, которому удовлетворяет $F_{ij}$, и отбрасывая члены порядка $g_{ij}^2$, получим

$$\frac{\partial}{\partial t} g_{ij} = kT\left(\frac{1}{\rho_i} + \frac{1}{\rho_j}\right)\Delta g_{ij} - 2kT\left(\frac{1}{\rho_i} + \frac{1}{\rho_j}\right)\operatorname{grad} g_{ij}\operatorname{grad}\Psi_j^P -$$
$$-\frac{4\pi}{D}\left\{\frac{e_i}{\rho_i}(1 + F_{ij})\sum_p e_p n_p g_{pj} + \frac{e_j}{\rho_j}(1 + \overline{F}_{ij})\sum_p e_p n_p g_{ip} - \frac{e_i}{\rho_i} g_{ij}\sum n_p e_p \overline{F}_{ij} - \right.$$
$$\left. - \frac{e_j}{\rho_j} g_{ij}\sum_p n_p e_p \overline{F}_{ip}\right\} + \left(\frac{e_i}{\rho_i} - \frac{e_j}{\rho_j}\right)\mathbf{E}\operatorname{grad}\overline{F}_{ij}.$$

Полагая $i, j = 1, 2$, из этих четырех уравнений следует, что

$$g_{11} = g_{22} = 0 \quad \text{и} \quad g_{12} = -g_{21}.$$

Если ось $Ox$ выбрать по направлению **E**, тогда для $g_{12}$ получим

$$\frac{\partial}{\partial t} g_{12} = kT\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)\Delta g_{12} + E\left(\frac{e_1}{\rho_1} - \frac{e_2}{\rho_2}\right)\frac{\partial \overline{F}_{12}}{\partial x} -$$
$$-\frac{4\pi}{D}\left(\frac{n_1 e_1^2}{\rho_1} + \frac{n_2 e_2^2}{\rho_2}\right)(1 + \overline{F}_{12})\, g_{12} - \frac{4\pi}{D}\left(\frac{n_1 e_1^2}{\rho_1} + \frac{n_2 e_2^2}{\rho_2}\right) g_{12}\overline{F}_{12} -$$
$$-2kT\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)\frac{1}{1 + \overline{F}_{12}} \operatorname{grad} g_{12} \operatorname{grad} \overline{F}_{12}. \tag{17}$$

Если внешнее электрическое поле задано в виде $E = E_0 e^{i\omega t}$, тогда решения уравнения (17) будем искать в виде:

$$g_{12} = G_{12} e^{i\omega t}.$$

При этом уравнение (17) переходит в следующее:

$$\Delta G_{12} - (k^2 + 2q\varkappa^2 \overline{F}_{12})\, G_{12} = -\frac{E_0}{kT}\left(\frac{e_1\rho_2 - e_2\rho_1}{\rho_1 + \rho_2}\right)\frac{\partial \overline{F}_{12}}{\partial x} + $$
$$+\frac{2}{1 + \overline{F}_{12}} \operatorname{grad} G_{12} \operatorname{grad} \overline{F}_{12}, \tag{18}$$

где

$$k^2 = \varkappa^{*2}(1 + i\omega\theta),$$

$\theta = \dfrac{\rho_1\rho_2}{kT(\rho_1 + \rho_2)\varkappa^{*2}}$ — время релаксации ионного облака;

$$\varkappa^{*2} = q\varkappa^2, \quad q = \frac{\dfrac{e_1}{\rho_1} - \dfrac{e_2}{\rho_2}}{(e_1 - e_2)\left(\dfrac{1}{\rho_1} + \dfrac{1}{\rho_2}\right)}$$

($q = 1/2$ — для симметрического электролита).

Так как $F_{12} = \overline{F}$ зависит только от $r$, поэтому можем положить

$$G_{12} = G(r)\cos\vartheta.$$

При этом уравнение (18) переходит в следующее уравнение:

$$\Delta G - \left(k^2 + \frac{2}{\rho^2} + 2q\varkappa^2\overline{F}\right)G = -\frac{E_0}{kT}\left(\frac{e_1\rho_2 - e_2\rho_1}{\rho_1 - \rho_2}\right)\frac{\partial \overline{F}}{\partial r} + \frac{2}{1 + \overline{F}}\frac{\partial G}{\partial r}\frac{\partial \overline{F}}{\partial r},$$

или, полагая $\rho = \varkappa r$, для симметрического электролита получим

$$\Delta_\rho G - \left(k_1^2 + \frac{2}{\rho^2} + \overline{F}\right)G = -A_0\frac{\partial \overline{F}}{\partial \rho} + \frac{2}{1 + \overline{F}}\frac{\partial G}{\partial \rho}\frac{\partial \overline{F}}{\partial \rho}, \tag{19}$$

где

$$A_0 = \frac{eE_0}{\varkappa kT}, \quad k_1^2 = q(1 + i\omega\theta) = \frac{1}{2}(1 + i\omega\theta).$$

Так как

$$\overline{F} = \lambda\overline{X}_1 + \lambda^2\overline{X}_2 + \lambda^3\overline{X}_3, + \dots$$

то решение уравнения (19) можно найти в виде ряда:

$$G = \lambda G_1 + \lambda^2 G_2 + \lambda^3 G_3 + \dots \tag{20}$$

Подставляя значение $\overline{F}$ и $G$ в (19) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $\lambda_i$, получим

$$\Delta G_1 - \left(k_1^2 + \frac{2}{\rho^2}\right)G_1 = -A_0 \frac{\partial \overline{X}_1}{\partial \rho},$$

$$\Delta G_2 - \left(k_1^2 + \frac{2}{\rho^2}\right)G_2 = -A_0 \overline{X}_1 \frac{\partial \overline{X}_1}{\partial \rho} + 2\frac{\partial X_1}{\partial \rho}\frac{\partial G_1}{\partial \rho} + G_1 \overline{X}_1, \tag{21}$$

$$\Delta G_3 - \left(k_1^2 + \frac{2}{\rho^2}\right)G_3 = G_1 \overline{X}_2 + G_2 \overline{X}_1 - A_0 \frac{\partial \overline{X}_3}{\partial \rho} + 2\frac{\partial G_2}{\partial \rho}\frac{\partial \overline{X}_1}{\partial \rho}$$

и т. д.

Общим решением уравнения (21) будет

$$G_n = A_n g_1 + g_1 \int \frac{g_2 f_n d\rho}{g_2 g_1' - g_1 g_2'} - g_2 \int \frac{g_1 f_n d\rho}{g_2 g_1' - g_1 g_2'}, \tag{22}$$

где $g_1 = \left(k_1 + \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-k_1\rho}}{\rho}$ и $g_2 = \left(k_1 - \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{k_1\rho}}{\rho}$ являются двумя частными решениями однородного уравнения

$$\Delta g - \left(k_1^2 + \frac{2}{\rho^2}\right)g = 0.$$

Подставляя значение $g_1$ и $g_2$ в (22), получим

$$G_n = A_n\left(k_1 + \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-k_1\rho}}{\rho} + \frac{1}{2k_1^3}\left[\left(k_1 - \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{k_1\rho}}{\rho}\int \rho^2\left(k_1 + \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-k_1\rho}}{\rho} f_n(\rho)\, d\rho - \right.$$

$$\left. - \left(k_1 + \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-k_1\rho}}{\rho}\int \rho^2\left(k_1 - \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{k_1\rho}}{\rho} f_n(\rho)\, d\rho\right], \tag{23}$$

где $f_n$ — правая часть уравнения (21). Согласно (21) и (15) получим

$$G_1 = \frac{A_0}{1 - k_1^2}\left(1 + \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-\rho}}{\rho} + A\left(k_1 + \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-k_1\rho}}{\rho},$$

$$G_2 = G_1\overline{X}_1 = \frac{A_0}{1 - k_1^2}\left(1 + \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-2\rho}}{\rho^2} + A\left(k_1 + \frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-(1+k_1)\rho}}{\rho^2} \tag{24}$$

и т. д.

Коэффициент $A$ мы определим ниже из условий, что дополнительный потенциал колеблющегося иона в точке нахождения самого иона не должен обращаться в бесконечность.

Теперь приступим к решению второй группы уравнений (7). Легко показать, что

$$W_{ijk} \approx \frac{1}{n_i n_j n_k} W_{ij} W_{ik} W_{jk},$$

так как $W_{ij} = \overline{W}_{ij} + n_i n_j g_{ij}$, получим

$$W_{ij} \approx \overline{W}_{ijk} + \frac{1}{n_j} W_{ij}\overline{W}_{jk} g_{ik} + \frac{1}{n_k}\overline{W}_{ik}\overline{W}_{jk} g_{ij} + \frac{1}{n_i}\overline{W}_{ij}\overline{W}_{ik} g_{jk}$$

(отброшены члены, содержащие $g^2$ и $g^3$).

Так как $g_{ij} \sim G(r_{ij})\cos\vartheta$ (аналогично и $g_{ik}$ и $g_{jk}$), в формуле ($A$) интегрирование по углам даст нуль, и на основе выше указанных приближений получаем

$$W_{ij}^* = \overline{W}_{ij} + n_i n_j g_{ij} + \sum \int (\overline{W}_{ijk} - \overline{W}_{ijk}^0)\, dV_R + \ldots = \overline{W}_{ij}^* + n_i n_j g_{ij}. \tag{25}$$

Это приближение физически означает, что поправка к асимметрическому потенциалу иона, обусловленная учетом трех-, четырех,... -кратных взаимодействий, мала.

Теперь мы можем перейти к нахождению асимметрического потенциала иона.

### Вычисление асимметрического потенциала колеблющегося иона

Если на ионы в растворе действует внешнее электрическое поле меняющееся по закону $E = E_0 e^{i\omega t}$, тогда под действием этого поля каждый ион будет колебаться периодически, вследствие этого распределение зарядов вокруг каждого иона не будет обладать шаровой симметрией. Эта асимметрия в распределении зарядов обуславливает появление тормозящей силы, называемой силой релаксации. Для вычисления этой силы прежде всего нужно определить дополнительный потенциал (асимметрический потенциал) колеблющегося иона в нашем переменном поле $E_0 e^{i\omega t}$. Этот дополнительный потенциал можно вычислить при помощи формулы

$$\Delta\Psi_i^* = -\frac{4\pi}{Dn_i^-}\sum z_j \varepsilon W_{ij}^*.$$

Полагая $\Psi_i^* = \overline{\Psi_i^*} + \Psi_i'$ и принимая во внимание (25), получим

$$-\Delta\Psi_1' = \frac{4\pi n_2 e_2}{D} g_{12} = \frac{4\pi n_2 e_2}{D} G\cos\vartheta e^{i\omega t},$$

$$-\Delta\Psi_2' = \frac{4\pi n_1 e_1}{D} g_{21} = \frac{4\pi n_2 e_2}{D} g_{12} \qquad (g_{11} = g_{22} = 0 \text{ и } g_{12} = -g_{21}),$$

т. е. $\Psi_1' = \Psi_2' = \Psi'$ — обусловленный деформацией симметрического облака добавочный потенциал у одного иона равен в среднем во времени соответствующем добавочному потенциалу у другого иона. Следовательно

$$-\Delta\Psi' = \frac{4\pi n_2 z_2 \varepsilon}{D} G\cos\vartheta e^{i\omega t}.$$

Полагая $\Psi' = \frac{kT}{e_2}\Psi'^*\cos\vartheta e^{i\omega t}$ и $\rho = \varkappa r$, получим

$$\Delta_\rho\Psi'^* - \frac{2}{\rho^2}\Psi'^* = -\frac{1}{2}G. \tag{26}$$

Для построения полного решения этого уравнения необходимо найти два частных решения однородного уравнения:

$$\Delta\varphi - \frac{2}{\rho^2}\varphi = 0.$$

Эти решения имеют вид:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\rho^2} \text{ и } \varphi_2 = \rho.$$

Поэтому общим решением уравнения (26) будет

$$\Psi'^* = \frac{B}{\rho^2} + \frac{1}{6\rho^2}\int\rho^2 G d\rho - \frac{1}{6}\rho\int G d\rho. \tag{27}$$

Так как

$$G = \lambda G_1 + \lambda^2 G_2 + \ldots,$$

получаем

$$\Psi'^* = \lambda\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \ldots,$$

где

$$\left.\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{B_0}{\rho^2} + \frac{1}{6\rho^2}\int\rho^2 G_1 d\rho - \frac{1}{6}\rho\int G_1 d\rho,\\ \Psi_2 &= \frac{B_1}{\rho^2} + \frac{1}{6\rho^2}\int\rho^2 G_2 d\rho - \frac{1}{6}\rho\int G_2 d\rho \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

и т. д.

Мы ищем такие решения уравнения (28), которые не обращаются в бесконечности в точке нахождения самого иона (т. е. при $\rho \to 0$). Оказывается, такие решения можно получить, подбирая соответственно коэффициенты $A$, $B_0$, $B_1$ и т. д. Подставляя в (28) значения $G_1, G_2, \ldots$ из формулы (24), после несложных вычислений получим

$$\Psi_1 = -\frac{A_0}{2(1-k_1^2)}\left[\left(1+\frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-\rho}}{\rho} - \frac{1}{k_1^2}\left(k_1+\frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{-k_1\rho}}{\rho} + \frac{1-k_1^2}{k_1^2}\frac{1}{\rho^2}\right], \tag{29}$$

$$\Psi_2 = \frac{A_0}{2(1-k_1^2)}\left[-\frac{1}{4}\frac{e^{-2\rho}}{\rho^2} + \left(\frac{1}{3}\frac{2k_1+1}{(1+k_1)^2}\frac{1}{\rho^2} + \frac{k_1-1}{6(1+k_1)}\frac{1}{\rho} + \frac{1-k_1}{6}\right)e^{-(1+k_1)\rho} - \right.$$
$$\left. - \frac{1-k_1^2}{6}\rho E_i((1+k_1)\rho) + \frac{B}{\rho^2}\right]$$

и т. д., где

$$B = -\frac{(1+3k_1)(1-k_1)}{24(1+k_1)^2}, \qquad E_i((1+k_1)\rho) = \int_\rho^\infty \frac{e^{-(1+k_1)u}}{u}\,du.$$

Легко проверить, что при $\rho \to 0$, $\Psi_1$, $\Psi_2 \to 0$.

Следовательно, асимметрический потенциал колеблющегося иона во втором приближении равен

$$\Psi' = \frac{kT}{e_2}\Psi'^*\cos\vartheta e^{i\omega t} = -\frac{kT}{e}\cos\vartheta e^{i\omega t}(\lambda\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \ldots) =$$
$$= \frac{e^2 E\cos\vartheta e^{i\omega t}}{2DkT(1+x)(1-k_1^2)}\left\{\left[\left(1+\frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{x-\rho}}{\rho} - \frac{1}{k_1^2}\left(k_1+\frac{1}{\rho}\right)\frac{e^{x-k_1\rho}}{\rho} + \frac{1-k_1^2}{k_1^2}\frac{e^x}{\rho^2}\right] + \right.$$
$$+ \frac{e^2\varkappa}{DkT(1+x)}\left[\frac{1}{4}\frac{e^{2(x-\rho)}}{\rho^2} - \left(\frac{1}{3}\frac{1+2k_1}{(1+k_1)^2}\frac{1}{\rho^2} + \frac{k_1-1}{6(1+k_1)}\frac{1}{\rho} + \frac{1-k_1}{6}\right)e^{2lx-(1+k_1)\rho} + \right.$$
$$\left. + \frac{1-k_1^2}{6}\rho e^{2x}E((1+k_1)\rho) + \frac{(1+3k_1)(1-k_1)}{12(1+k_1)^2}\frac{e^{2x}}{\rho^2}\right]. \tag{30}$$

Найденное нами первое приближение $\Psi$ при $x=0$ (т. е. $a=0$) совпадает с выражением асимметрического потенциала, фигурирующим в теории Дебая — Фалькенхагена, который приводит к формулам (4) и (5). Следовательно, найденное нами первое приближение $\Psi_1$ приводит к тем же формулам (4) и (5), но с другими коэффициентами $A$, $B$, $a$, которые являются функциями от ионных поперечников. Легко видеть, что второе приближение $\Psi_2$ дает для электропроводности и диэлектрической постоянной зависимость от концентрации первой степени, а следующие приближения $\Psi_3$, $\Psi_4$ — зависимость от концентрации в виде $\gamma^{3/2}$, $\gamma^2$ и т. д.

В данной работе вычисление проведено до конца (до числовых таблиц, часть V), принимая во внимание только первое и второе приближение. Вычисление более высокого приближения не представляет особой трудности.

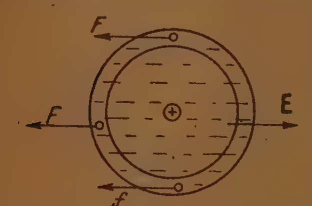
### Вычисление электрофоретической и релаксационной силы

Как мы знаем, каждый ион в растворе окружен ионным облаком противоположного знака, поэтому при движении центрального (рассматриваемого) иона он будет испытывать торможение со стороны этого облака. Однако при движении центрального иона распределение ионов вокруг него (ионное облако) не будет отвечать шаровой симметрии. Поскольку скорость ионов в растворе не велика, при подсчете тормозящей силы со стороны ионного облака (электрофоретической силы) отклонение от шаровой симметрии не будем принимать во внимание.

Рассмотрим шаровой слой толщиной $dr$; на единицу объема ионного облака действует сила $F = \rho E$, где

$$\rho = -\frac{D}{4\pi} \Delta\Psi^*.$$

Общее значение силы, действующей на весь шаровой слой, будет $4\pi r^2 F dr$. Внутренняя часть шарового слоя будет двигаться сквозь жидкость как твердый шар. Эта сила сообщает заключенному в рассматриваемой оболочке жидкому шару и вместе с тем внутри находящемуся иону скорость (по закону Стокса)




$$dV = \frac{4\pi r^2 F dr}{6\pi\eta_0 r} = -\frac{2D_0}{4\eta_0} \frac{rE}{4\pi} \Delta\Psi^* dr;$$

для получения скорости иона от действующих на все облако сил необходимо предыдущее выражение проинтегрировать по $r$ от $r = a$ до $r = \infty$, это даст

$$V = -\frac{D_0 E}{6\pi\eta_0} \int_a^\infty r \Delta\Psi^* dr = \frac{ED_0}{6\pi\eta_0} \left( \Psi^*(x) - \frac{z\varepsilon}{Da} \right).$$

Таким образом, тормозящая электрофоретическая сила равна

$$F_i = \rho_i V_i = \frac{\rho_i E D_0}{6\pi\eta_0} \left( \Psi_i^*(x) - \frac{z_i\varepsilon}{Da} \right).$$

Так как [4]

$$\Psi_i^* = \Psi_{i\,(\text{Дебай})} + \Psi_i',$$

$$\Psi_{i\,(\text{Дебай})} = \frac{z_i\varepsilon}{Da} \left( X_1 + \frac{z_i^2\varepsilon^2}{DakT} \right)^2 X_3 + \ldots \Big),$$

$$\Psi_i' = \frac{z_i\varepsilon}{Da} \left( X_1' + \left( \frac{z_i^2\varepsilon^2}{DakT} \right) X_2' + \left( \frac{z_i^2\varepsilon^2}{DakT} \right)^2 (X_3 + X_3') + \ldots \right),$$

получим

$$F_i = \rho_i V_i = \frac{e_i \rho_i E}{6\pi\eta_0 a} \left[ \left( -\frac{x}{1+x} + X_1' \right) - \left( \frac{z_i^2\varepsilon^2}{DakT} \right) X_2' + \left( \frac{z_i^2\varepsilon^2}{DakT} \right)^2 (X_3 + X_3') + \ldots \right] =$$

$$= \frac{e_i \rho_i E}{6\pi\eta_0 a} \Phi. \tag{31}$$

Сила релаксации вычисляется непосредственно из асимметрического потенциала колеблющегося иона (30). Для этого согласно формуле (30) вычислим напряжение поля $\varepsilon_x$ в точке нахождения иона:

$$\varepsilon_x = -\frac{\partial\psi'}{\partial x} = -\frac{\partial\psi}{\partial\rho} \frac{\varkappa}{\cos\vartheta} = \frac{e^2 E_0 \varkappa e^{i\omega t}}{2D_0 kT (1+x)(1-k_1^2)} \left\{ \left[ \left( 1 + \frac{2}{\rho} + \frac{2}{\rho^2} \right) \frac{e^{x-\rho}}{\rho^2} + \right. \right.$$

$$+ \frac{1}{k_1^2} \left( k_1^2 + \frac{2k_1}{\rho} + \frac{2}{\rho^2} \right) \frac{e^{x-k_1\rho}}{\rho} + \frac{(1-k_1^2)}{k_1^2} \frac{2e^x}{\rho^3} \Bigg] + \frac{e^2\varkappa}{D_0 kT (1+x)} \left[ \left( 1 + \frac{1}{\rho} \right) \frac{e^{2(x-\rho)}}{\rho^2} + \right.$$

$$+ \frac{1}{3} \frac{1+2k_1}{(1+k_1)^2} \left( k_1 + 1 + \frac{2}{\rho} \right) \frac{e^{2x-(k_1+1)\rho}}{\rho^2} \frac{(k_1-1)}{6(1-k_1)} \left( k_1 + 1 + \frac{1}{\rho} \right) \frac{e^{2x-(k_1+1)\rho}}{\rho} +$$

$$\left. \left. + \frac{1}{6} (1-k_1^2) e^{2x} E_i ((1+k_1)\rho) + \frac{(1+3k_1)(1-k_1)}{6(1+k_1)^2} \frac{e^{2k}}{\rho^3} \right] \right\}.$$

При $\rho = x$ имеем

$$\mathcal{E}(x) = \frac{e^2 E_0 \varkappa e^{i\omega t}}{2(1+x)(1-k_1^2) D_0 kT} \left\{ \left[ \left(1 + \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2}\right)\frac{1}{x} - \frac{1}{k_1^2}\left(k_1^2 + \frac{2k_1}{x} + \frac{2}{x^2}\right)\frac{e^{(1-k_1)x}}{x} + \right.\right.$$

$$\left. + \frac{(1-k_1^2)}{k_1^2}\frac{2e^x}{x^3}\right] + \frac{e^2\varkappa}{D_0 kT(1+x)}\left[\left(1+\frac{1}{x}\right)\frac{1}{2x^2} - \frac{1}{3}\frac{(1+2k_1)}{(1+k_1)^2}\left(k_1+1+\frac{e}{x}\right)\frac{e^{(1-k_1)x}}{x^2} - \right.$$

$$\left.\left. - \frac{(k_1-1)}{6(1+k_1)}\left(k_1+1+\frac{1}{x}\right)\frac{e^{(1-k_1)x}}{x} + \frac{(1-k_1^2)}{6}e^{2x}E_i((1+k_1)x) + \frac{(1+3k_1)(1-k_1)}{6(1+k_1)^2}\frac{e^{2x}}{x^3}\right]\right\} =$$

$$= \frac{e^2 \varkappa E_0 e^{i\omega t}}{D_0 kT(1+x)}(\chi_1 + i\chi_2), \tag{32}$$

где $\chi_1$ и $\chi_2$ означают реальную и мнимую часть выражений, находящихся в фигурных скобках. Прежде чем находить $\chi_1$ и $\chi_2$, составим общее выражение для электропроводности и диэлектрической постоянной.

## Общее выражение для зависимости электропроводности и диэлектрической постоянной раствора от частоты внешнего поля

Рассмотрим раствор, состоящий из двух сортов ионов, для определения скорости обоих сортов ионов приравниваем к нулю 1) силу, обусловленную внешним полем $(e_j E)$, 2) силу трения по Стоксу $(\rho_j V_j)$, 3) электрофоретическую силу [по формуле (31)] и 4) силу релаксации $e_j \mathcal{E}(x)$ [по формуле (32)]:

$$e_j E_0 - \rho_j V_j + \frac{e^2 \varkappa E_0 e_j}{D_0 kT(1+x)}(\chi_1 + i\chi_2) + \frac{e_j \rho_j E_0}{6\pi\eta_0 a}\Phi = 0.$$

Отсюда получаем

$$V_j e^{i\omega t} = E_0 e^{i\omega t}\left(\omega_j e_j - \frac{e^2 \varkappa e_j \omega_j}{D_0 kT(1+x)}(\chi_1 + i\chi_2) + \frac{e_j}{6\pi\eta_0 a}\Phi\right),$$

где $\omega_j = 1/\rho_j$. Плотность тока

$$J = \sum n_j e_j V_j e^{i\omega t} = E_0 e^{i\omega t}\left[\sum n_j e_j^2 \omega_j + \frac{e^2\varkappa}{D_0 kT(1+x)}\sum n_j \omega_j e_j^2(\chi_1 + i\chi_2) + \frac{\Phi \Sigma n_j e_j^2}{6\pi\eta_0 k}\right].$$

Плотность тока по Максвеллу равна сумме токов проводимости и тока смещения:

$$J = \lambda E + \frac{D_\omega}{4\pi}\dot{E} = \lambda E_0 e^{i\omega t} + \frac{i\omega D_\omega E_0 e^{i\omega t}}{4\pi},$$

отсюда находим

$$D_\omega - D_0 = \frac{4\pi e^2 \varkappa}{D_0 kT(1+x)}\sum n_j e_j^2 \omega_j \frac{\chi_2}{\omega}, \tag{33}$$

$$\lambda_\omega = \lambda_\infty - \lambda_{I\omega} - \lambda_{II},$$

где $\lambda_\infty = \sum n_j e_j^2 \omega_j$ — удельная электропроводимость бесконечно разбавленного раствора:

$$\lambda_{I\omega} = -\frac{e^2 \varkappa \lambda_\infty}{D_0 kT(1+x)}\chi_1, \tag{34}$$

$$\lambda_{II} = -\frac{1}{6\pi\eta_0 a}\sum n_j e_j^2 \Phi.$$

В случае $\omega = 0$ (т. е. $t = 0$) имеем

$$D - D_0 = \frac{4\pi e^2}{D_0 kT} \lambda_\infty \frac{\varkappa\theta}{1+x} \left\{ \left[ \left(1 + \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2}\right)\frac{1}{x} - \frac{2}{x^3} e^x + \frac{e^{\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} x\right)}}{2\sqrt{2}} \right] + \right.$$

$$+ \frac{e^2\varkappa}{2D_0 kT(1+x)} \left[ \left(1 + \frac{1}{x}\right)\frac{1}{x^2} + \frac{12\sqrt{2} - 17}{x^3} e^{2x} + \right.$$

$$\left.\left. + e^{\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right)x} \left( \frac{16 - 12\sqrt{2}}{x^3} + \frac{5 - 4\sqrt{2}}{x^2} + \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right)\frac{1}{x}\right)\right]\right\}; \tag{35}$$

$$\lambda_{10} = -\frac{e^2\varkappa\lambda_\infty}{D_0 kT(1+x)} \left\{ \left[ \left(1 + \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2}\right)\frac{1}{x} + \frac{2e^x}{x^3} - \frac{1}{x}\left(1 + \frac{2\sqrt{2}}{x} + \frac{4}{x^2}\right) e^{\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right)x} \right] + \right.$$

$$+ \frac{e^2\varkappa}{2D_0 kT(1+x)} \left[ \left(1 + \frac{1}{x}\right)\frac{1}{x^2} - \frac{2\sqrt{2} - 1}{3x^3} e^{2x} - \frac{1}{6} e^{2x} E_i\left(\left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right)x\right) - \right.$$

$$\left.\left. - \frac{1}{3} e^{\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right)x} \left( \frac{8(\sqrt{2} - 11)}{x^3} + \frac{4\sqrt{2} - 3}{x^2} + \frac{\sqrt{2} - 2}{2x}\right)\right]\right\}. \tag{36}$$

Разлагая по степеням $x$, получим

$$D - D_0 = (D - D_0)_{\text{Дебай}} \left[ 1 - \frac{6\sqrt{2} - 7}{20} \frac{x^2}{1+x} - \frac{21\sqrt{2} - 22}{120} \frac{x^3}{1+x} + \ldots \right.$$

$$\left. \ldots + \frac{e^2\varkappa}{2D_0 kT(1+x)} \left( \frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{1}{2} x - \frac{4 + \sqrt{2}}{16} x^2 - \frac{8 + 5\sqrt{2}}{120} x^3 + \ldots \right) \right]; \tag{37}$$

$$\lambda_{10} = \frac{e^2\varkappa\lambda_\infty}{D_0 kT(1+x)} \left(\frac{1}{3} - \frac{\sqrt{2}}{6}\right) \left[ 1 - \frac{1}{8}(3\sqrt{2} - 2)x - \frac{1}{40}(9\sqrt{2} - 8)x^2 - \right.$$

$$- \frac{1}{60}(6\sqrt{2} - 7)x^3 - \frac{1}{3360}(123\sqrt{2} - 161)x^4 + \frac{e^2\varkappa}{2D_0 kT(1+x)} \left( -\frac{14 + \sqrt{2}}{12} - \right.$$

$$- \frac{10 - \sqrt{2}}{12} x - \frac{190 - 37\sqrt{2}}{480} x^2 - \frac{104 - 25\sqrt{2}}{720} x^3 - \frac{1718 - 439\sqrt{2}}{40320} x^4 + \ldots$$

$$\left.\left. \ldots + \frac{\sqrt{2} + 2}{2} e^{2x} E_i\left(\left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right)x\right)\right)\right] \tag{38}$$

$$\left(\lambda_{10\,(\text{Дебай})} = \frac{e^2\varkappa\lambda_\infty}{D_0 kT}\left(\frac{1}{3} - \frac{\sqrt{2}}{6}\right)\right).$$

## Выводы

На основе изложенной теории получаем более общие формулы для электропроводности и диэлектрической постоянной раствора. Если пренебречь вторым приближением и полагать $x = 0$ (т. е. $a = 0$), эти формулы переходят в известные выражения для диэлектрической постоянной и коэффициента электропроводности в теории Дебая.

Академия наук Грузинской ССР
Институт физики
Тбилиси

Поступила
25. II. 1952

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Kramers, Proc. Amsterdam, 30, 145, 1927.
2. И. А. Мирцхулава, Журн. физ. химии, 25, 1347, 1951.
3. T. H. Gronwall, V. K. La Mer u. K. Sandved, Phys. Zs., 29, 35, 1935.
4. И. А. Мирцхулава, Журн. физ. химии, 26, 39, 1952.

1953 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXVII, вып. 6

# АДСОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ТЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

*А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова*

За последние 10—15 лет возник значительный интерес к влиянию адсорбционных явлений на кинетику электродных процессов в связи с применением поверхностно-активных веществ при электроосаждении металлов, защите металлов от коррозии (ингибиторы), в полярографическом анализе и т. д.

Действие поверхностно-активных веществ может выражаться в увеличении поляризации электрода и в уменьшении нормального предельного диффузионного тока. Исследованию действия поверхностно-активных веществ на различные электрохимические реакции посвящены работы многих советских ученых: Н. А. Изгарышева [1], А. Н. Фрумкина [2], М. А. Лошкарева и А. А. Крюковой [3], Б. Н. Кабанова [4], З. А. Иофа [5], Н. Т. Кудрявцева [6], К. М. Горбуновой [7], А. Т. Ваграмяна [8], Т. А. Крюковой [9] и других, а также ряда иностранных ученых: Кольтгофа и Барнума [10], Гейровского [11] и других.

Взгляды этих исследователей на механизм действия поверхностно-активных веществ можно разделить на три группы.

1. Увеличение поляризации электрода объясняется трудностью восстановления комплексов, образующихся в растворе между поверхностно-активным веществом и реагирующим ионом (Н. А. Изгарышев).

2. Действие поверхностно-активных веществ приписывается их адсорбции на поверхности электрода, созданию плотной адсорбционной пленки, затрудняющей, таким образом, подход к поверхности электрода вещества, обуславливающего электрохимическую реакцию (М. А. Лошкарев, А. А. Крюкова).

3. Предполагается, что поверхностно-активные вещества влияют непосредственно на электрохимический процесс, причем пленка адсорбированного вещества существенно не препятствует подходу реагирующей частицы к поверхности электрода (А. Н. Фрумкин, Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа).

Несмотря на значительный вклад в теорию электрохимической кинетики, сделанный указанными выше исследователями, природа катодной поляризации и торможения электрохимической реакции во многих случаях остается еще не выясненной.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния адсорбции поверхностно-активных веществ на течение электрохимических реакций, причем главное внимание уделено роли постороннего электролита, относительно мало освещенной в предыдущих работах. Влияние анионов, очевидно, должно преимущественно сказываться при положительном заряде поверхности, влияние катионов — при отрицательном. Однако под действием специфических сил, которые в известной мере могут противостоять силам электростатического отталкивания, поверхностно-активные неорганические анионы могут адсорбироваться и на одноименно заряженной поверхности.

Кроме того, заряд анионов адсорбированных на положительно заряженной поверхности, значительно превышает заряд поверхности, так что становится возможной и адсорбция катионов, как это было, например, показано З. А. Иофа, Б. Устинским и Ф. Эйдман [12], для случая адсорбции ионов водорода при адсорбции ионов хлора и брома из растворов HCl и HBr.

А. Н. Фрумкиным [13] было показано, что в присутствии двух поверхностно-активных ионов, например, тетраэтиламмония и брома и тетрапропиламмония и иода, адсорбция обоих ионов происходит как на положительной, так и на отрицательной ветви электрокапиллярной кривой.

М. А. Ворсиной и А. Н. Фрумкиным [14] показано, что электрическое поле многозарядного катиона достаточно интенсивно, чтобы вопреки силам отталкивания со стороны электрода удерживать анионы в отдельных точках электрического двойного слоя при потенциалах нисходящей ветви электрокапиллярной кривой.

Л. М. Штифман [15] отметил, что в присутствии поливалентного катиона адсорбция поверхностно-активного аниона происходит и на отрицательно заряженной поверхности электрода. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков [16] нашли, что в соответствии с теорией замедленного разряда А. Н. Фрумкина [17] перенапряжение водорода снижается в присутствии $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$ благодаря уменьшению величины $\psi_1$-потенциала при адсорбции этих анионов, и перенапряжение повышается при адсорбции иона тетрабутиламмония, увеличивающего $\psi_1$-потенциал.

М. А. Лошкарев [18] исследовал торможение реакции восстановления ионов меди смесью β-нафтола, тимола и дифениламина в присутствии различных электролитов и нашел, что при наличии ионов хлора в большой концентрации торможение реакции, имеющее место в растворах остальных электролитов, полностью прекращается.

Гейровский, Шорм и Форейт [19], исследуя емкость ртутного электрода при помощи осциллографа, нашли, что на кривой «потенциал — время» образуются горизонтальные площадки, обусловленные либо электрохимическим процессом, либо изменением емкости. В случае электрохимического процесса несимметричное расположение площадок свидетельствует, по выражению авторов, об «осциллографической необратимости» процессов.

Упомянутые авторы, а также Гейровский и Матиаш [20] нашли, что на обратимость и необратимость процесса оказывают большое влияние анионы основного электролита и адсорбированные пленки органических поверхностно-активных веществ. По отношению к «осциллографической обратимости» катионы разделены были на группы:

1. Ионы $Tl^+$, $Li^+$, $K^+$, $Na^+$, $Ag^+$, $Hg_2^{2+}$, всегда обратимые при любом составе электролита, даже в том случае, когда в растворе присутствуют поверхностно-активные вещества. Поведение ионов $Cu^+$ обратимо, но они чувствительны к поверхностно-активным веществам.

2. Ионы $Pb^{++}$ и $Cd^{++}$ обратимы во всех растворах, не содержащих поверхностно-активных веществ, следовательно, в хлоридах, бромидах, иодидах, нитратах, перхлоратах, сульфатах, но становятся необратимыми в присутствии поверхностно-активных веществ. Ионы галоидов устраняют тормозящее действие поверхностно-активных веществ.

3. Ионы $Cu^{++}$, $Sn^{++}$, $Bi^{+++}$, $Sb^{+++}$, $In^{+++}$ обратимы в избытке ионов, способных к деформации, т. е. $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$ и ацетатов. В присутствии других анионов и в присутствии поверхностно-активных веществ они необратимы.

4. Двухвалентные ионы переходных элементов Cr, Mn, Fe, Co, Ni, далее Zn и Ga всегда необратимы [20].

Авторы указывают, что образование пленки адсорбированного вещества уменьшает скорость реакции, так как волна сдвигается в сторону более отрицательных значений. Торможение реакции, по их мнению, происходит вследствие того, что «ориентация в пленке подавляет термическое движение молекул, в результате чего междуфазовое пространство принимает низкую температуру, так как кинетическая энергия молекул весьма понижается. Напротив того, переход электрического заряда при соприкосновении частицы деполяризатора с поверхностью электрода происходит легко и не зависит от температуры.

Далее авторы указывают, что диффузия деполяризатора через пленку происходит беспрепятственно и что реакция протекает по схеме $Me^{++} + e \rightarrow Me^+$ и $Me^+ + Me^+ \rightarrow Me^{++} + Me$, и замедленной является именно последняя стадия (дисмутация), «которая, как каждая реакция, замедляется ориентацией пленки, т. е. подавлением термического движения». В силу этого авторы считают, что одновалентные катионы не могут испытывать торможения. М. А. Лошкаревым и А. А. Крюковой [21], однако, было установлено, что реакции восстановления $Ag^+$, $Hg_2^{++}$ тормозятся трибензиламином и тетрабутиламмоний-сульфатом.

Т. А. Крюковой [22] было найдено, что торможение реакции восстановления $S_2O_8^{--}$ нормальным бутиловым спиртом увеличивается в присутствии ионов хлора.

## АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

Для исследования действий поверхностно-активных веществ на электрохимические реакции мы пользовались поляризационными кривыми, получаемыми с капельным ртутным электродом. Капельный ртутный электрод благодаря возможности возникновения на поверхности тангенциальных движений, вызванных струей ртути, втекающей в каплю из капилляра (максимумы 2-го рода), позволяет определять одновременно как область потенциалов, в которой происходит адсорбция поверхностно-

активного вещества, так и область потенциалов, в которой имеет место торможение электрохимической реакции данным поверхностно-активным веществом.

Для получения кривых «сила тока — потенциал» применялась аппаратура, в основном уже описанная в работах Т. А. Крюковой [23] и Т. И. Поповой [24]. Аппаратура эта дает возможность проводить опыты с растворами, практически свободными от поверхностно-активных веществ или содержащими индивидуальные вещества в желаемой концентрации. Очистка реактивов и приготовление растворов производилось по способу, описанному раньше [23].

В зависимости от задачи, устанавливался режим работы капилляра либо такой, при котором и в отсутствии поверхностно-активных веществ имел место приближенно нормальный диффузионный ток (выражаемый уравнением Ильковича), либо режим, увеличивающий диффузионный ток примерно в два раза за счет тангенциальных движений поверхности. В первом случае по изменению тока исследовалось торможение электрохимической реакции, во втором — определялась область потенциалов адсорбции (по торможению движений, приводящему к падению тока до диффузионного) и область потенциалов торможения (по изменению тока при значениях ниже диффузионного).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

### Влияние неорганических анионов на торможение электрохимических реакций поверхностно-активными веществами

Восстановление катионов. На рис. 1 приведены поляризационные кривые *, полученные в 1 $N$ $Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-4}$ $N$ $CuSO_4$, в присутствии н-амилового спирта. Из рисунка видно, что при определенном потенциале сила тока падает, достигает некоторого минимального значения, тем меньшего, чем больше концентрация амилового спирта, а затем, при дальнейшем увеличении поляризации электрода, возрастает. В растворе, насыщенном н-амиловым спиртом, минимальная сила тока составляет лишь 4% нормального диффузионного тока.

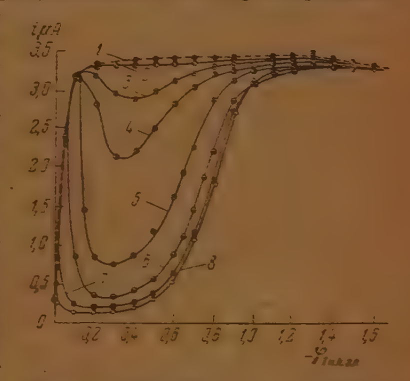


Рис. 1. Торможение н-амиловым спиртом реакции восстановления $Cu^{++}$ в присутствии 1 $N$ $Na_2SO_4$. 1 — $i$ — $\varphi$-кривая при отсутствии н-амилового спирта; 2 — концентрация спирта $3 \cdot 10^{-3}$ $M$; 3 — $9 \cdot 10^{-3}$ $M$; 4 — $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ $M$; 5 — $2{,}1 \cdot 10^{-2}$ $M$; 6 — $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ $M$; 7 — $7{,}9 \cdot 10^{-2}$ $M$; 8 — $8{,}9 \cdot 10^{-2}$ $M$

В присутствии ионов хлора, например, в 1 $N$ KCl, даже насыщенный раствор н-амилового спирта не вызывает заметного торможения реакции, и поляризационная кривая, полученная в присутствии спирта, не отличается от кривой в чистом растворе. Меняя в растворе, насыщенном амиловым спиртом, соотношение $Cl^-$ и $SO_4^{--}$ (при общей концентрации 1 $N$), можно получить различные степени торможения реакции, при этом сила тока приближенно линейно зависит от концентрации ионов хлора.

Интересно отметить, что в растворе, не содержащем ионов сульфата, торможение реакции восстановления ионов меди полностью снимается при концентрации ионов хлора 0,01 $N$. Между тем в присутствии 1 $N$ $Na_2SO_4$ концентрацию $Cl^-$ надо довести до 0,3 $N$ для достижения того же эффекта. Следовательно, присутствие ионов сульфата ослабляет действие ионов хлора.

Ионы брома еще легче, чем ионы хлора, устраняют торможение этой реакции. Например, для полного снятия торможения достаточна концентрация ионов брома 0,07 $N$ в присутствии 0,93 $N$ $Na_2SO_4$.

* Кривые получены при режиме работы капилляра, при котором тангенциальные движения поверхности практически отсутствуют.

Для объяснения действия ионов хлора на торможение реакции можно было предположить, что комплексные ионы меди типа $CuCl_3^-$ или $CuCl_4^{--}$ по каким-либо причинам легче преодолевают барьер адсорбционной пленки. Для проверки этого предположения были исследованы ионы $ClO_4^-$ и $NO_3^-$, являющиеся слабыми комплексообразователями. Оказалось, однако, что эти ионы сильно уменьшают торможение реакции. Так, из рис. 2 видно, что в 1 $N$ $NaClO_4$ торможение реакции мало. Несколько слабее устраняют торможение нитрат-ионы, однако и они полностью снимают торможение н-амиловым спиртом при концентрации 5 $N$.

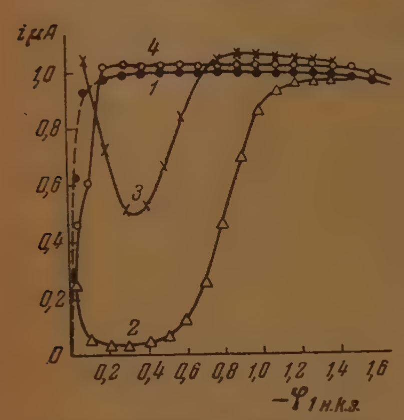



Рис. 2. Действие различных анионов на торможение реакции восстановления $Cu^{++}$ (концентрация $Cu^{++}$ $3\cdot10^{-4}$ $N$) н-амиловым спиртом *1* — $i$ — φ-кривая в 1 $N$ $Na_2SO_4$ при отсутствии н-амилового спирта, *2* — 1 $N$ $NaSO_4$; *3* — 1 $N$ $NaClO_4$; *4* — 0.5 $N$ $Na_2SO_4$ + 0.5 $N$ KCl. В опытах 2, 3 и 4 раствор был насыщен н-амиловым спиртом

По способности устранять торможение реакции восстановления ионов меди н-амиловым спиртом анионы располагаются в ряд:

$$SO_4^{--} < NO_3^- < ClO_4^- < Cl^- < Br^-,$$

совпадающий с рядом по адсорбируемости на границе ртуть/раствор, но не с рядом по способности к комплексообразованию.

Другие представители спиртов жирного ряда, такие, как н-бутиловый, н-гексиловый и н-октиловый, ведут себя аналогично н-амиловому, и торможение, вызываемое ими, устраняется ионами хлора и брома.

Реакция восстановления $Cd^{++}$ тоже тормозится н-амиловым спиртом, однако торможение реакции хотя и уменьшается в присутствии ионов хлора, но не устраняется полностью.

Для исследования торможения реакции восстановления $Zn^{++}$, разряжающегося при еще более отрицательном потенциале, был применен дибутиламин, так как спирты жирного ряда мало адсорбируются при этом потенциале. В присутствии ионов $SO_4^{--}$ дибутиламин вызывает торможение реакции восстановления $Cd^{++}$ и $Zn^{++}$. В первом случае ионы брома устраняют торможение, во втором — нет.

Положительно заряженные поверхностно-активные ионы, например, ионы тетрабутиламмония, вызывают сильное торможение реакций разряда $Cu^{++}$, $Cd^{++}$ и $Zn^{++}$ (см., например, рис. 3, кривую *2*). Ионы хлора устраняют торможение реакции разряда $Cu^{++}$ и уменьшают торможение разряда $Cd^{++}$; при этом получаются кривые сложной формы, как, например, кривая *3*, приведенная на рис. 3. При отсутствии ионов $SO_4^{--}$ торможение $Cd^{++}$, вызванное тетрабутиламмоний-сульфатом, при увеличении концентрации ионов хлора в растворе (0,5, 1,0 и 3 $N$) сначала уменьшается, а затем увеличивается. На реакцию разряда $Zn^{++}$ ионы хлора не влияют.

Поверхностно-активные анионы, например, анионы сульфосалициловой кислоты только в очень большой концентрации несколько тормозят реакцию восстановления $Cu^{++}$ в узкой области потенциалов (до — 0,2 V). Ионы хлора в этом случае не устраняют торможения реакции.

В о с с т а н о в л е н и е а н и о н о в. Реакция восстановления аниона $S_2O_8$ в присутствии ионов сульфата сильно тормозится н-амиловым спиртом, дибутиламином и сульфосалициловой кислотой (рис. 4). Поверхностно-активные катионы, например, ион тетрабутиламмония, не вызывают торможения этой реакции. Присутствие ионов хлора (0,5 $N$ KCl + + 0,5 $N$ $Na_2SO_4$) приводит к некоторому торможению реакции ионом

тетрабутиламмония, которое усиливается при увеличении концентрации ионов хлора. При потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой торможение реакции восстановления $S_2O_8^{--}$ происходит сильнее,

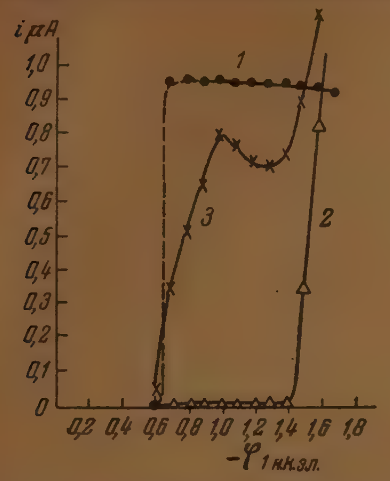



Рис. 3. Торможение реакции восстановления $Cd^{++}$ в 1 $N$ $Na_2SO_4$ + $3\cdot10^{-4}$ $CdSO_4$ с тетрабутиламмоний-сульфатом. 1 — $i$ — φ-кривая при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата; 2 — концентрация тетрабутиламмоний-сульфата $1\cdot10^{-3}$; 3 — 0,5 $N$ $Na_2SO_4$ + 0,5 $N$ KCl + + $3\cdot10^{-4}$ $N$ $CdSO_4$ + $1\cdot10^{-3}$ $N$ тетрабутиламмоний-сульфат

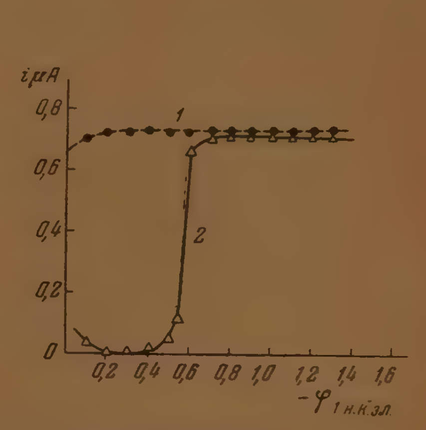



Рис. 4. Торможение реакции восстановления $S_2O_8^{--}$ сульфосалициловой кислотой. 1 — $i$ — φ-кривая раствора 0,9 $N$ $Na_2SO_4$ + $2\cdot10^{-4}$ $N$ $K_2S_2O_8$; 2 — то же + 0,1 $M$ сульфосалициловая кислота

при потенциалах отрицательной — слабее, однако ток имеет значительно меньшую величину, чем в растворе, содержащем тетрабутиламмонийсульфат без ионов хлора. Аналогичный, но еще более сильный эффект дают ионы брома (рис. 5).

**Восстановление нейтральных молекул.** Реакции восстановления нейтральных молекул, например, цистина, сильно тормозятся н-амиловым спиртом, салициловой кислотой и тетрабутиламмонийсульфатом, причем торможение происходит почти одинаково сильно в присутствии ионов сульфата, хлора или брома.

В табл. 1 приведены данные о торможении различных реакций поверхностно-активными веществами в присутствии различных электролитов.

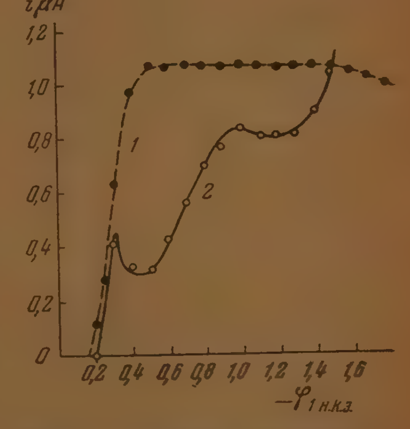



Рис. 5. $i$ — φ-кривые в растворах: 1 — 1 $N$ KBr + $3.10^{-4}$ $K_2S_2O_8$; 2 — то же + $1\cdot10^{-3}$ $N$ тетрабутиламмоний-сульфат

## Сравнение областей потенциалов адсорбции поверхностно-активного вещества и областей торможения реакции

В данной работе было также исследовано действие поверхностно-активных веществ на тангенциальные движения поверхности капли ртути и на торможение реакции восстановления ионов меди. В этих опытах,

Таблица 1

**Совместное действие поверхностно-активных органических веществ и ионов постороннего электролита на электродные процессы**

| Знак заряда реагирующей частицы | Знак заряда поверхностно-активного органического вещества | Посторонний электролит | Характер действия |
|---|---|---|---|
| + $Cu^{++}$ | O (амиловый спирт) | $N_2SO_4$ | Сильное торможение |
| + $Cu^{++}$ | O » » | KCl | Нет » |
| + $Cd^{++}$ | O (дибутиламин) | $Na_2SO_4$ | Сильное » |
| + $Cd^{++}$ | O » | KCl | Частичное » |
| + $Cd^{++}$ | O » | KBr | Нет » |
| + $Zn^{++}$ | O » | KBr | Сильное » |
| + $Cu^{++}$ | — (сульфосалициловая кислота) | $Na_2SO_4$ | Незначительное торможение при очень больших концентрациях органического вещества |
| + $Cu^{++}$ | То же | KCl | То же |
| + $Cu^{++}$ | + (тетрабутиламмоний-сульфат) | $Na_2SO_4$ | Сильное торможение |
| + $Cu^{++}$ | + То же | KCl | Нет » |
| + $Cd^{++}$ | + » | KCl | Частичное » |
| + $Zn^{++}$ | + » | KCl или $N_2SO_4$ | Сильное » |
| — $S_2O_8^{--}$ | O (амиловый спирт) | $Na_2SO_4$ | Сильное » |
| — $S_2O_8^{--}$ | O » | KCl | Еще более сильное торможение |
| — $S_2O_8^{--}$ | — (сульфасилициловая кислота) | $Na_2SO_4$ | Сильное торможение |
| — $S_2O_8^{--}$ | — То же | KCl | Еще более сильное торможение |
| — $S_2O_8^{--}$ | + (тетрабутиламмоний) сульфат) | $Na_2SO_4$ | Нет торможения |
| — $S_2O_8^{--}$ | + То же | KCl или KBr | Заметное торможение в ограниченной области потенциалов, сложный ход кривых |
| O Цистин | O (амиловый спирт) | $Na_2SO_4$ | Сильное торможение |
| O » | O » » | KCl | » » |
| O » | — (сульфосалициловая кислота) | $Na_2SO_4$ | » » |
| O » | — То же | KCl | » » |
| O » | + тетрабутиламоний—сульфат) | $Na_2SO_4$ | » » |
| O » | То же | KCl | » » |

в отличие от описанных выше, сила тока искусственно увеличивалась примерно в два раза за счет тангенциальных движений поверхности капли, возникающих при достаточно быстром вытекании ртути из капилляра. Сила тока уменьшается при торможении тангенциальных движений поверхности и падает до величины диффузионного тока при полной их остановке. Работами А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [25] и Т. А. Крюковой [23] показано, что сила тока при наличии тангенциальных движений весьма чувствительна к присутствию поверхностно-активных веществ в растворе потому, что коэффициент торможения движений пропорционален квадрату адсорбируемости $\Gamma^2/c$, в то время как обычное действие поверхностно-активного вещества сказывается только в первой степени.

Торможение движений поверхности не зависит от процесса на электроде и поэтому дает возможность определять область потенциалов адсорбции поверхностно-активного вещества независимо от того, тормозит ли оно электрохимическую реакцию или нет.

На рис. 6 (верх) приведены поляризационные кривые, иллюстрирующие изменение силы тока с потенциалом при восстановлении $CuSO_4$ в присутствии тетрабутиламмоний-сульфата в условиях наличия тангенциальных движений поверхности. Из рисунка видно, что при достаточно большой

концентрации тетрабутиламмоний-сульфата происходит падение силы тока как за счет торможения движений поверхности, так и за счет торможения реакции (см., например, кривую 8 этого рисунка). При увеличении поляризации сила тока возрастает при наступлении электрохимического процесса, затем резко падает при потенциале адсорбции поверхностно-активного вещества как за счет остановки движений поверхности, так и торможения реакции, достигает некоторого минимального значения и

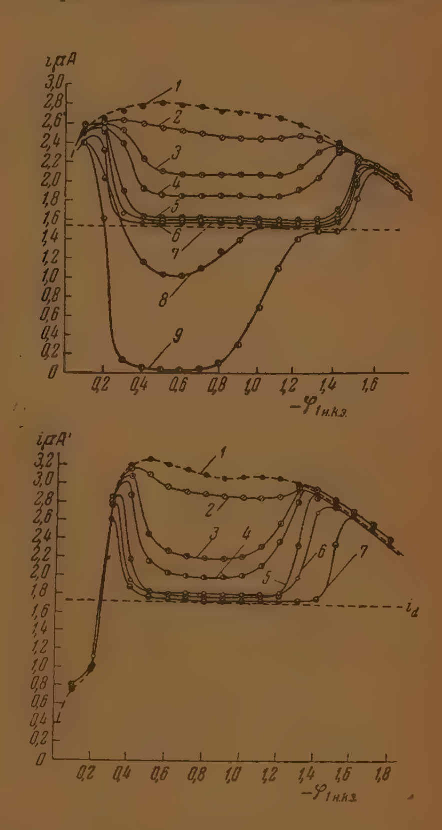



**Рис. 6.** Наверху: поляризационные кривые в растворе 1 $N$ $Na_2SO_4$ + $3\cdot10^{-4}$ $N$ $CuSO_4$ + тетрабутиламмоний сульфат при наличии тангенциальных движений. *1* — при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата; *2* — концентрация тетрабутиламмоний-сульфата $1\cdot10^{-7}$ $N$; *3* — $5\cdot10^{-7}$ $N$; *4* — $1\cdot10^{-6}$ $N$; *5* — $5\cdot10^{-6}$ $N$; *6* — $1\cdot10^{-5}$ $N$; *7* — $5\cdot10^{-5}$ $N$; *8* — $1\cdot10^{-4}$ $N$; *9* — $5\cdot10^{-4}$ $N$. Внизу: — поляризационные кривые в растворе 1 $N$ KCl + $3\cdot10^{-4}$ $N$ $CuSO_4$ + тетрабутиламмоний-сульфат в тех же условиях. *1* — при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата; *2* — концентрация тетрабутиламмоний-сульфата $1\cdot10^{-7}$ $N$; *3* — $5\cdot10^{-7}$ $N$; *4* — $1\cdot10^{-6}$ $N$; *5* — $5\cdot10^{-6}$ $N$; *6* — $1\cdot10^{-5}$ $N$ и *7* — $5\cdot10^{-4}$ $N$

начинает повышаться. При достаточно большом отрицательном потенциале сила тока достигает величины нормального диффузионного тока, что указывает на прекращение торможения реакции, и остается при дальнейшем увеличении поляризации практически постоянной и не зависящей от потенциала до тех пор, пока не достигается потенциал десорбции поверхностно-активного вещества и возобновление движений поверхности. Тогда ток еще возрастает за счет появления перемешивания раствора и становится равным току, наблюдаемому в таких же условиях, но при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата.

Действие нормальных спиртов жирного ряда похоже на описанное выше действие тетрабутиламмоний-сульфата. Кривые $i$ — $\varphi$ схожи с кривыми, приведенными на рис. 6 сверху.

Из рис. 6 видно, кроме того, что при малых концентрациях поверхностно-активного вещества (тетрабутиламмоний-сульфата) уменьшение тока происходит только за счет торможения движений, и сила тока не падает ниже диффузионного; лишь при достаточно большой концентрации наступает торможение реакции и падение тока ниже диффузионного.

Зависимость силы тока от концентрации поверхностно-активного вещества видна более отчетливо на графике «сила тока (измеренная при потенциале наибольшего действия, т. е. в минимуме $i - \varphi$ кривой) — логарифм концентрации поверхностно-активного вещества». На рис. 7 изображены такие кривые, иллюстрирующие действие тетрабутиламмоний-сульфата и нормальных спиртов жирного ряда: бутилового, амилового, гексилового и октилового в различных концентрациях на реакцию восстановления $Cu^{++}$. На кривых $i - \lg c$ имеются площадки при значениях тока, равных диффузионному, т. е. при полном торможении тангенциальных движений поверхности. Протяженность площадки тем больше, чем больше углеродных атомов в молекуле спирта.

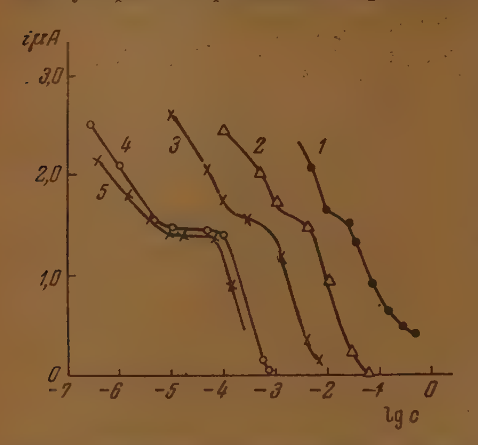



Рис. 7. Зависимость минимальных значений силы тока восстановления от логарифма концентрации поверхностно-активного вещества в растворе $1\ N\ Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-4}\ N\ CuSO_4$; *1* — бутиловый; *2* — амиловый; *3* — гексиловый и *4* — октиловый; *5* — тетрабутиламмоний-сульфат

В присутствии $Cl^-$ тетрабутиламмоний-сульфат и исследованные нами спирты вызывают только торможение движений поверхности, и сила тока не падает ниже силы диффузионного тока (см., например, рис. 6 внизу). Площадка на кривой $i - \lg c$ в этом случае простирается до концентраций, соответствующих насыщению раствора поверхностно-активным веществом.

Для концентраций поверхностно-активного вещества, при которых происходит только торможение движений поверхности, кривые $i - \varphi$, полученные в растворах $1\ N$ KCl и $1\ N\ Na_2SO_4$, имеют большое сходство. Из этого можно заключить, что адсорбция поверхностно-активного вещества в присутствии ионов хлора существенно не отличается от адсорбции в присутствии ионов сульфата.

Из хода кривых $i - \varphi$ можно еще видеть, что потенциал начала адсорбции и потенциал начала торможения реакции совпадают как в случае иона тетрабутиламмония, так и исследованных спиртов, потенциал же, при котором прекращается торможение реакции, гораздо положительнее потенциала десорбции. Разность между этими потенциалами достигает 1,0 V.

При увеличении концентрации поверхностно-активного вещества потенциал, при котором достигается минимум тока, сдвигается, как это видно из табл. 2, в сторону более положительных значений.

Область потенциалов, в которой наблюдаются малые значения силы тока (мало меняющиеся с потенциалом), расширяется по мере увеличения концентрации, достигая, например, для н-амилового спирта (насыщенный раствор) 0,25 V. Одновременно уменьшается разность потенциалов прекращения торможения реакции и десорбции (прекращения торможения движений). Сближение этих потенциалов с увеличением концентрации происходит в случае разряда катионов тем сильнее, чем длиннее молекула спирта. Это сближение в еще более сильной степени зависит от природы электрохимической реакции. По нашим наблюдениям разность этих потенциалов тем меньше, чем отрицательнее потенциал, при котором происходит восстановление катиона. Она достигает в $1\ N\ Na_2SO_4 + 1 \cdot 10^{-4}\ M$ тетрабутиламмоний-сульфат для $Cu^{++}$ — 0,8 V, для $Cd^{++}$ — 0,4 V, а в слу-

Таблица 2

**Смещение потенциала минимума тока ($\varphi_{мин}$) на кривых $i-\varphi$ при увеличении концентрации поверхностно-активного вещества**

| Бутиловый спирт | | Амиловый спирт | | Гексиловый спирт | |
|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация в моль/л | $\varphi_{мин}$ | Концентрация в моль/л | $\varphi_{мин}$ | Концентрация в моль/л | $\varphi_{мин}$ |
| $3,4\cdot10^{-2}$ | —0,4 | $9,0\cdot10^{-3}$ | —0,4 | $1,3\cdot10^{-3}$ | —0,45 |
| $0,8\cdot10^{-1}$ | —0,3 | $1,7\cdot10^{-2}$ | —0,35 | $3,5\cdot10^{-3}$ | —0,38 |
| $1,5\cdot10^{-1}$ | —0,25 | $2,17\cdot10^{-2}$ | —0,28 | $6,7\cdot10^{-3}$ | —0,32 |
| $3,1\cdot10^{-1}$ | —0,20 | $4,6\cdot10^{-2}$ | —0,23 | | |
| $4,9\cdot10^{-1}$ | —0,18 | $9,9\cdot10^{-2}$ | —0,20 | | |

чае цинка потенциалы прекращения и десорбции фактически сливаются (рис. 8.).

В случае торможения реакции восстановления анионов, например, $S_2O_8^{--}$, н-октиловым спиртом в присутствии 1 $N$ $Na_2SO_4$, как это вытекает из данных, ранее приведенных Т. А. Крюковой [22], потенциал адсорбции примерно на 0,3 V положительнее потенциала начала торможения, а потенциал десорбции отрицательнее примерно на ту же величину. При увеличении концентрации н-октилового спирта указанные потенциалы сближаются. В отличие от случая разряда катионов сближение пределов областей адсорбции и торможения в случае разряда анионов ($S_2O_8^{--}$) происходит не при увеличении, а при уменьшении длины цепи молекулы спирта. Замена сернокислого натрия хлористым калием способствует этому сближению областей. В случае восстановления нейтральных молекул (цистин) область потенциалов адсорбции и торможения реакции обычно совпадают.

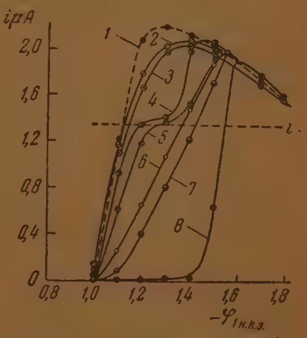



Рис. 8. Поляризационные кривые в растворе 1 $N$ $Na_2SO_4$ + + $3\cdot10^{-4}$ $N$ $ZnSO_4$ + тетрабутиламмоний-сульфат при наличии тангенциальных движений. *1* — при отсутствии тетрабутиламмоний-сульфата; *2* — концентрация тетрабутиламмоний сульфата $5\cdot10^{-7}$ $N$; *3* — $1\cdot10^{-6}$ $N$; *4* — $5\cdot10^{-6}$ $N$; *6* — $5\cdot10^{-5}$ $N$; *7* — $1\cdot10^{-4}$ $N$ и *8* — $5\cdot10^{-4}$ $N$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных нами опытов видно, что адсорбция поверхностно-активного вещества является обязательным, но недостаточным условием заметного действия на электрохимическую реакцию *. Наличие адсорбционной пленки, обнаруживаемой по торможению движений поверхности капли, не препятствует, например, протеканию с достаточной скоростью реакции восстановления $Cu^{++}$ в присутствии $Cl^-$.

* Мы говорим о «заметном» действии адсорбированного слоя в тех случаях, когда вызванное им повышение химической поляризации достаточно велико, чтобы быть обнаруженным на опыте наряду с концентрационной поляризацией. Если при отсутствии адсорбированного слоя скорость собственно электрохимического процесса настолько велика, что величина тока определяется процессом диффузии, то тормозящее действие адсорбированного слоя остается незаметным до тех пор, пока скорость электрохимического процесса не сделается сравнимой со скоростью процесса диффузии. Это уточнение имеет существенное значение для реакций, протекающих при отсутствии адсорбированного слоя с большой скоростью. В этих случаях торможение, очевидно, может сделаться заметным, только когда оно достигнет значительной величины, что и приводит к практическому несовпадению «области адсорбции» и «области торможения» [29].

В растворах, разбавленных по отношению к поверхностно-активному веществу, область потенциалов, в которой наблюдается торможение реакции обычно уже области потенциалов адсорбции данного вещества. В литературе в большинстве случаев констатируется совпадение этих областей [3]. Правда, наблюдения относились, как правило, к действию насыщенных растворов сложных поверхностно-активных веществ, находящихся в смеси друг с другом. Согласно нашим наблюдениям, чем длиннее молекула нормального спирта жирного ряда, тем шире область потенциалов, в которой ток мало меняется с потенциалом, и тем ближе потенциал прекращения торможения к потенциалу десорбции. Это обстоятельство может привести в случае более высокомолекулярных веществ к совпадению обоих потенциалов.

Исследование влияния природы поверхностно-активного вещества, проведенное на примере гомологического ряда жирных спиртов, показало, что концентрация спирта, вызывающая одинаковое понижение тока за счет торможения движений поверхности, уменьшается примерно в девять раз при увеличении длины цепи на одну $CH_2$-группу. Уменьшение же концентрации, вызывающей одинаковое понижение тока за счет торможения реакции, как видно из рис. 7, происходит в пять раз. Торможение движений пропорционально квадрату адсорбируемости поверхностно-активного вещества (величина $\Gamma^2/c$); поэтому концентрация спирта, вызывающая одинаковое понижение тока, уменьшается в $3^2$ раз при увеличении длины цепи на $CH_2$-группу. Эффект же торможения реакции пропорционален величине $\Gamma$, и концентрация спирта, соответствующая одинаковому торможению реакции, должна уменьшиться только в три раза, что и было наблюдено Т. А. Крюковой [22] для случая торможения реакции восстановления $S_2O_8^{--}$. Причина несколько более сильного действия спиртов жирного ряда на реакцию разряда катионов меди в настоящее время еще не ясна.

Вытекающие из этих опытов следствия имеют значение для полярографического анализа. Наличие тангенциальных движений поверхности капельного электрода, приводящих к появлению максимумов 1-го и 2-го рода, обычно очень осложняет определение концентрации вещества, интересующего исследователя. Применяемые для подавления движений поверхностно-активные вещества должны полностью устранять движения поверхности, но не тормозить электрохимическую реакцию.

Для устранения полярографических максимумов следует на основании приведенных выше опытов выбирать вещества с длинной цепью. Концентрация такого вещества может быть изменена в 10—50 раз, причем будет устраняться только максимум без уменьшения полярографической волны.

Приведенный фактический материал позволяет проверить правильность вышеизложенных представлений о механизме действия поверхностно-активных веществ. Теория комплексообразования не в состоянии истолковать происходящие явления, так как торможение реакции зависит от величины потенциала электрода. Оно имеет место лишь при потенциалах, не слишком удаленных от точки нулевого заряда, и исчезает при большом заряде поверхности как положительном, так и отрицательном. Последнее не могло бы иметь места, если бы торможение было связано с комплексообразованием реагирующих частиц с поверхностно-активным веществом или с ионами постороннего электролита.

Все полученные в настоящей работе факты говорят о правильности адсорбционной теории действия поверхностно-активного вещества, в основе которой лежит представление об образовании слоя адсорбированного вещества, препятствующего нормальному течению реакции. Действие поверхностно-активного вещества, проявляющееся в области потенциалов адсорбции, может привести к появлению тока меньшего, чем нормальный диффузионный ток. Ток в одних случаях не зависит от потенциала («предельный» ток), в других — заметно изменяется с потенциалом. Для того

чтобы представить себе возможный механизм действия адсорбционной пленки, необходимо различать эти два случая [29].

В первом случае пленка препятствует подходу реагирующих частиц на расстояние, на котором может происходить электрохимический акт, протекающий без задержки. Через барьер, создаваемый пленкой, проходят только частицы, обладающие достаточным запасом энергии (активационный механизм прохождения через пленку М. А. Лошкарева). В этом случае должен наблюдаться некоторый предельный ток, не зависящий от потенциала.

В настоящей работе действие адсорбционной пленки, приводящее к появлению предельного тока, подробно не рассматривается, поскольку в наших опытах этот случай не был реализован. При наличии даже насыщенного поверхностно-активным веществом раствора, ток, в лучшем случае, мало менялся с потенциалом в небольшом интервале потенциалов.

Таким образом, нами наблюдался в основном второй случай действия пленки поверхностно-активного вещества, при котором все время проявляется действие поля электрода. Действие поля на величину тока при наличии адсорбционной пленки может быть обусловлено различными факторами. Можно предположить, что акт разряда происходит беспрепятственно, но само проникновение иона или молекулы в адсорбционный слой зависит от потенциала, например, если проникновение в адсорбционный слой сопровождается десорбцией адсорбированных молекул и затрачиваемая работа меняется с потенциалом; в этом случае и величина тока должна зависеть от потенциала. Однако действие неорганических поверхностно-активных анионов на торможение реакции не может быть истолковано на основании этого представления.

Для истолкования последнего предположим, что реагирующие частицы проходят пленку беспрепятственно, и адсорбированное поверхностно-активное вещество изменяет скорость собственно электрохимической реакции, т. е. затруднения встречаются в самом акте разряда; тогда к измененным значениям тока можно применить закономерности теории замедленного разряда.

Уравнение А. Н. Фрумкина для случая замедленного разряда содержит экспоненциальный член, в который входит $\psi_1$-потенциал:

$$i = Kce^{-\alpha F\varphi/RT}e^{-(n-\alpha)\psi_1 F/RT}, \qquad (1)$$

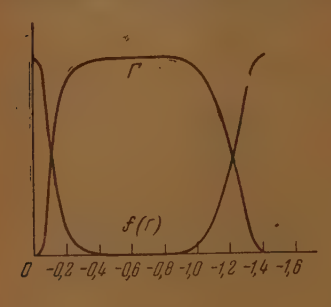
где $c$ — концентрация реагирующих частиц, $n$ — их валентность, $\varphi$ — потенциал электрода и $\psi_1$ — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности электрода, $K$ и $\alpha$ — постоянные, из которых последняя меньше единицы. Физический смысл действия $\psi_1$-потенциала заключается, в первую очередь, в том, что он изменяет поверхностную концентрацию реагирующего вещества; благодаря существованию $\psi_1$-потенциала частицы, заряженные одноименно с поверхностью, отталкиваются, а разноименные — притягиваются.

При восстановлении катионов $n$, а следовательно, и $(n-\alpha)$ положительны, и поэтому согласно уравнению (1) положительное значение $\psi_1$-потенциала приводит к замедлению реакции, а отрицательное — к ее ускорению. В соответствии с этим, как наблюдалось на опыте, реакции восстановления катионов ($Cu^{++}$, $Cd^{++}$, $Zn^{++}$) тормозятся органическими поверхностно-активными катионами, например ионами тетрабутиламмония, при вхождении которых в двойной электрический слой $\psi_1$-потенциал получает положительное значение, и облегчаются в присутствии адсорбирующихся неорганических анионов ($Cl^-$, $Br^-$), смещающих $\psi_1$-потенциал в обратную сторону.

В случае восстановления анионов $n$ отрицательно, вследствие чего зависимость силы тока от $\psi_1$-потенциала должна иметь обратный знак. При отрицательном $\psi_1$-потенциале реакция восстановления анионов тор-

мозится, при положительном — ускоряется. Действительно, опытные данные показывают, что реакция восстановления $S_2O_8^{--}$ тормозится анионами сульфосалициловой кислоты, вхождение которых в двойной слой ведет к появлению отрицательного $\psi_1$-потенциала, и не тормозится адсорбирующимися катионами (ион тетрабутиламмония).

Действие слоя из незаряженных молекул нельзя связать только с изменением $\psi_1$-потенциала, так как это изменение в этом случае относительно невелико, а эффекты, вызываемые адсорбцией, могут быть значительны (падение тока почти до нуля). Существенную роль в протекании электрохимической реакции должно играть уменьшение действия электрического поля двойного слоя на энергию активации реакции, происходящее благодаря увеличению толщины слоя из-за внедрения больших (по сравнению с молекулами воды) молекул органического вещества [4].



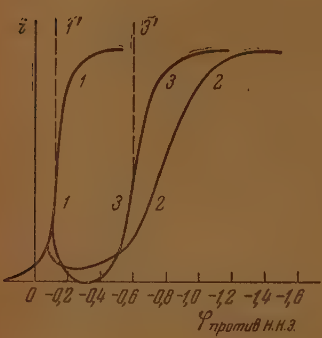




Рис. 9. Сопоставление теоретических кривых с экспериментальными: Наверху: изменение Г и $f$(Г) с потенциалом. Внизу: *1* — поляризационная кривая в растворе 1 $N$ $Na_2SO_4 + 3 \cdot 10^{-4}$ $N$ $CuSO_4$; *2* — то же + насыщенный н-амиловый спирт (получены экспериментально); *3* — ход кривой, соответствующей уравнению (2); *1'* и *3'* показывают ход кривых *1* и *3*, который получился бы при отсутствии концентрационной поляризации

Чтобы учесть действие адсорбированных молекул, в уравнение для скорости реакции (1) можно ввести множитель, являющийся убывающей функцией от адсорбированного количества Г. Точный вид этой функции неизвестен, но очевидно, что при $\Gamma = 0$, $f(\Gamma) = 1$, а при максимальном значении Г она должна иметь минимальное значение. Изменение этой функции с потенциалом должно быть обратным изменению Г с потенциалом.

На рис. 9 приведены кривые изменения Г и предполагаемый ход $f$ (Г) с потенциалом для случая адсорбции н-амилового спирта в растворе 1 $N$ $Na_2SO_4$.

Из кривой Г — φ видно, что величина Г сначала резко возрастает с потенциалом, но, достигнув некоторого предела, остается почти постоянной в области потенциалов 0,6—0,8 V, а затем резко убывает. Соответственно этому $f$ (Г), имея наибольшую величину при $\Gamma = 0$, вероятно, сначала с возрастанием Г резко убывает, затем остается постоянной в том же интервале потенциалов, в котором Г постоянно, и вновь возрастает с потенциалом при убывании Г.

Изменение плотности тока с потенциалом можно таким образом описать следующим уравнением:

$$i = f(\Gamma)\, Kce^{\frac{\alpha F}{RF}\left(-\varphi - \frac{n-\alpha}{\alpha}\psi_1\right)}. \tag{2}$$

Уравнение (2) выведено без учета концентрационной поляризации. Наличие последней приводит к тому, что вместо неограниченного возрастания $i$ происходит асимптотическое приближение $i$ к величине предельного тока диффузии.

При отсутствии адсорбции, согласно уравнению (1), ток возрастает с увеличением отрицательного потенциала благодаря снижению энергии активации (кривая *1'*). При наличии поверхностно-активного вещества

в растворе вначале, когда $f(\Gamma) = 1$, возрастание тока происходит согласно тому же закону. Из-за резкого изменения $f(\Gamma)$, наступающего при достижении потенциала адсорбции, ток быстро падает до некоторой минимальной величины. Однако, так как при дальнейшем увеличении поляризации мы вступаем в область, в которой $f(\Gamma)$ мало или почти совсем не меняется с потенциалом, то ток начинает возрастать из-за роста экспоненциального множителя. Когда начинается уменьшение $\Gamma$ и, следовательно, возрастание $f(\Gamma)$ (десорбция), то возрастание тока происходит вследствие совместного действия обоих факторов: уменьшения адсорбции и уменьшения энергии активации. В результате должна получиться зависимость тока от потенциала, подобная кривой *3* на рис. 2. Такая кривая действительно сходна с экспериментальными кривыми, полученными, например, в случае торможения реакции разряда ионов меди н-амиловым спиртом (например, кривая *2* рис. 9).

Расширение области потенциалов, в которой наблюдаются низкие значения токов, мало зависящие от потенциала, при переходе к более высоким концентрациям адсорбирующегося вещества, связано, вероятно, с увеличением трудности проникновения реагирующей частицы в адсорбированный слой, т. е. с переходом к механизму торможения типа, предложенного М. А. Лошкаревым.

Явления, наблюдаемые при совместном присутствии поверхностно-активных молекул и адсорбирующихся анионов также могут быть истолкованы на основании уравнения (2). Повышение отрицательного значения $\psi_1$, вызванное адсорбцией анионов, приводит к столь значительному увеличению $i$, что, несмотря на наличие адсорбированного молекулярного слоя, величина $i$, определенная из уравнения (2), может превысить величину предельного тока диффузии. При этих условиях эффект торможения адсорбированным слоем должен сделаться незаметным. В случае восстановления ионов $Zn^{++}$ отрицательный заряд поверхности препятствует адсорбции анионов, и последние не влияют на торможение реакции органическими молекулами или катионами. В меньшей степени это явление наблюдается при восстановлении $Cd^{++}$.

Особого внимания заслуживает случай совместного действия поверхностно-активных анионов и катионов на восстановление аниона $S_2O_8^{--}$. Реакция эта в широкой области потенциалов заметно не тормозится ни теми, ни другими взятыми порознь, в то время как совместное действие, например, ионов тетрабутиламмония и брома приводит к сильному торможению реакции. Этот случай нуждается еще в дополнительном исследовании, однако можно предположить, что причина наблюдаемого явления заключается в усилении адсорбции аниона в присутствии поверхностно-активного катиона, упомянутом выше [13].

## Выводы

1. Действие поверхностно-активных веществ на кинетику электродных процессов выражается в торможении электрохимической реакции и увеличении поляризации электрода. При этом адсорбция поверхностно-активного вещества является обязательным условием его действия. Область потенциалов заметного торможения реакции поверхностно-активным веществом, как правило, значительно у́же области потенциалов адсорбции вещества.

Во всех рассмотренных нами случаях торможения реакции не наблюдалось появления предельного тока в области потенциалов адсорбции поверхностно-активного вещества, однако при сильном торможении в некотором интервале потенциалов (0,3—0,4 V) величина тока мало изменялась при изменении потенциала.

2. Показано, что представление о комплексообразовании реагирующих ионов с поверхностно-активным веществом и с анионом постороннего

электролита, предложенное для объяснения механизма действия поверхностно-активных веществ на электродные процессы является неправильным.

3. Представление о пленке, препятствующей подходу реагирующих ионов или молекул к электроду на расстояние, на котором может проявиться действие электрического поля, неприменимо к исследованным нами реакциям и адсорбирующимся веществам, так как из него вытекает необходимость появления не зависящего от потенциала предельного тока.

4. Действие поверхностно-активного вещества на кинетику реакции зависит от заряда реагирующих частиц, заряда и адсорбируемости неорганических анионов постороннего электролита, а также от заряда поверхностно-активного вещества:

а) реакции восстановления катионов тормозятся поверхностно-активными катионами и нейтральными молекулами и не тормозятся органическими анионами. Поверхностно-активные неорганические анионы постороннего электролита устраняют торможение реакции пленкой адсорбированного вещества в области потенциалов своей адсорбции;

б) реакции восстановления анионов тормозятся поверхностно-активными нейтральными молекулами и органическими анионами и не тормозятся органическими катионами. Поверхностно-активные неорганические анионы усиливают торможение анионами и нейтральными молекулами и вызывают некоторое торможение органическими катионами;

в) реакции восстановления нейтральных молекул тормозятся поверхностно-активными катионами, анионами и нейтральными молекулами. Неорганические поверхностно-активные анионы не устраняют торможения реакции и даже его несколько усиливают.

5. Для объяснения действия поверхностно-активных веществ на течение электрохимической реакции в исследованных нами случаях наиболее вероятным является представление, согласно которому адсорбционный слой не препятствует подходу частиц к поверхности электрода, но сам процесс разряда является замедленным. Адсорбционные слои, возникающие при более высоких концентрациях реагирующего вещества, в некоторой степени затрудняют и приближение реагирующих частиц к поверхности электрода.

6. Скорость реакции в присутствии молекулярных поверхностно-активных веществ может быть выражена соотношением:

$$i = f(\Gamma) Ke e^{\frac{\alpha F}{RT}\left(-\varphi - \frac{n-\alpha}{\alpha}\psi_1\right)},$$

где $f(\Gamma)$ — некоторая убывающая функция от адсорбированного количества $\Gamma$.

Показано, что ход кривой, определяемый этим уравнением, подобен ходу экспериментальных кривых, наблюдаемых, например, в случае торможения реакции разрядов $Cu^{++}$ н-амиловым спиртом.

7. Явления, наблюдаемые при наличии в растворе органических поверхностно-активных катионов и адсорбирующихся анионов постороннего электролита, могут быть объяснены, если учесть влияние анионов на адсорбцию катионов.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за предложенную тему и обсуждение полученных результатов.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
30.VII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев. Труды 2-й всесоюзн. конференции по теорет. и прикл. химии, Киев, 1948; Н. А. Изгарышев и С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1951.

2. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919; Сборник работ по чистой и прикл. химии, Труды Физико-химического ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 3, 4 и 5, 1924—1926; А. Н. Фрумкин и В. И. Мелик-Гайказян, ДАН, 77, 855, 1951; В. И. Мелик-Гайказян, Журн. физ. химии, 26, 560, 1952; А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373, 1952.
3. М. А. Лошкарев, О. А. Есин, В. И. Сотникова, Журн. общ. химии, 9, 1412, 1939; М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, ДАН, 62, 97, 1948; Журн. физ. химии, 22, 805, 815, 1948, 23, 209, 221, 1949; М. А. Лошкарев, Диссертация, Ивановский химико-технологический институт, 1948; М. А. Лошкарев, ДАН, 72, 729, 1950; М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 26, 731, 1952.
4. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов, Журн физ. химии, 14, 1620, 1940; З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
5. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 21, 201, 1947; О. Л. Капцан и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 193, 201, 1952.
6. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, изд. 2-е Метал. издат, Москва, 1946; Н. Т. Кудрявцев и В. В. Федуркин, Росгизместпром, Москва, 1951.
7. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, ОМЕН, 1185, 1938; К. М. Горбунова и А. И. Жукова, Журн. физ. химии, 23, 605, 1949; К. М. Горбунова и П. Д. Данков, Журн. физ. химии, 23, 616, 1949.
8. А. Т. Ваграмян. Электроосаждение маталлов, Изд-во АН СССР, Москва, 1950.
9. Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 20, 1179, 1946; 23, 819, 1949, 24, 437, 1950; Зав. лаб., 14, 765, 1948.
10. J. M. Kolthoff a. C. Barnum, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 250, 1941.
11. J. Heyrovsky, Discuss. Farad. Soc. № 1, 212, 1947; J. Heyrovsky, F. Sorm a. J. Forejt, Collect. Czechoslov. Chem. Comm, 12, 11, 1947; Я. Гейровский и М. Матиаш, Химия (Чехословакия) 1, 3, 1951.
12. З. А. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйдман, Журн. физ. химии, 13, 934, 1939.
13. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
14. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 17, 295, 1943.
15. Л. М. Штифман, ДАН, 63, 709, 1948.
16. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.
17. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 245, 1950.
18. М. А. Лошкарев, Диссертация, Ивановский химико-технологический институт, 1948.
19. J. Heyrovsky, F. Sorm a. J. Forejt, Collect, Czechoslov Chem. Comm., 12, 11, 1947.
20. Я. Гейровский и М. Матиаш, Химия (Чехословакия), 1, 3, 1951.
21. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 26, 731, 1952.
22. Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 24, 437, 1950.
23. Т. А. Крюкова, Журн. общ. химии, 15, 294, 1945, Зав. лаб., 14, 765, 1948; Журн. физ. химии, 23, 819, 1949.
24. Т. И. Попова и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 25, 283, 1951.
25. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 21, 1183, 1947; А. Н. Фрумкин, Юбилейный сборник, посвященный XXX-летию Великой Октябрьской революции, ч. 1, 512, 1947.
26. Т. А. Крюкова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 23, 819, 1949.
27. Н. В. Николаева, А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 1326, 1952.
28. М. А. Лошкарев, ДАН, 72, 729, 1950.
29. А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373, 1952.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СОЗРЕВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

## II. О СОПРЯЖЕННОСТИ МЕЖДУ ПРОЦЕССАМИ ИЗМЕНЕНИЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ, РОСТА ВУАЛИ И ОБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА ПРИ СОЗРЕВАНИИ

*А. А. Михайлова, И. М. Ратнер, А. А. Титов и К. В. Чибисов*

При систематическом изучении типичных сторон процесса второго созревания были установлены два существенно важных явления, а именно: взаимосвязь, с одной стороны, между кинетикой накопления серебра и вуалеобразования [1], а с другой — между ростом вуали и изменением светочувствительности со временем созревания [2]. Наблюдаемая картина той и другой стороны общей сопряженности выражалась в том, что, во-первых, процесс вуалеобразования протекает симбатно с процессом накопления серебра и, во-вторых, окончание индукционного периода вуалеобразования совпадает во времени с достижением данной эмульсией максимальной светочувствительности. Существование такого рода неразрывной связи, естественно, заставило предположить, что изменение светочувствительности и рост скрытой вуали при химическом созревании обусловлены протеканием одного и того же топохимического процесса.

Оба указанные явления сопряженности столь важны и характерны, что имеются все основания считать их фундаментальной закономерностью второго созревания как с химической, так и с фотографической точки зрения. Химическая сторона этой закономерности была отчасти отдельно изучена [3] путем наблюдения за процессами вуалеобразования и накопления на твердой фазе эмульсии серебра при различной скорости второго созревания.

Вторая сторона сопряженности (т. е. фотографическая) специально не изучалась, однако при исследовании других вопросов всегда наблюдалось ее существование. Учитывая важное значение общности этой закономерности, представлялось желательным поставить и по этому вопросу специальное исследование, изменяя при этом условия синтеза эмульсий в возможно широких пределах.

Как было показано ранее [4], химическое созревание протекает также в стадии первого созревания параллельно процессу рекристаллизации твердой фазы эмульсии. Образующиеся при этом внутренние центры играют весьма существенную роль, повышая или понижая «потолок» светочувствительности эмульсионного слоя, т. е. содействуя или противодействуя центрам светочувствительности на поверхности эмульсионных микрокристаллов. В связи с этим несомненный интерес и важность приобретает вопрос о влиянии процесса центрообразования в стадии первого созревания на картину изменения фотографических свойств эмульсии в оптимуме второго созревания, т. е. в момент достижения максимальной светочувствительности. Иными словами, представлялось естественным поставить вопрос о наличии некоей неразрывной связи между образованием негалоидного серебра в стадии первого созревания и влиянием этого процесса на максимальную светочувствительность и соответствующую плотность вуали в стадии второго созревания.

Этот вопрос представлялся весьма естественным и важным, поскольку в работе И. М. Ратнер и А. А. Титова было показано [5], что прогрессивное образование внутренних центров путем увеличения интенсивности освещения эмульсии в стадии первого созревания влечет за собой неоднозначное изменение максимальной светочувствительности во втором созревании. Кривая изменения последней в зависимости от интенсивности освещения проходит через минимум. Таким образом, наблюдается картина, противоположная той, которая имеет место при образовании поверхностных центров в стадии второго созревания.

Настоящая работа была поставлена с целью получения ясного ответа на вопрос о взаимосвязи между химической и фотографической сторонами процесса созревания эмульсии и заключалась в изучении и сопоставлении изменений отдельных величин, характеризующих состояние фотографической эмульсии в различные моменты созревания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи проводились опыты, заключавшиеся в получении, сенситометрическом испытании и микрохимическом анализе фотографических эмульсий при различных условиях первого и второго созревания.

Пробы эмульсий поливались на подслоенные стеклянные пластинки (5 мл на 100 см$^2$) и эмульсионный слой высушивался при постоянных условиях. Сухие пластинки экспонировались в сенситометре и обрабатывались в стандартных условиях. Оптические плотности сенситограмм измерялись фотоэлектрическим денситометром в диффузном свете. Во всех случаях определялись две фотографические величины — светочувствительность и плотность вуали, как имеющие непосредственное отношение к изучавшимся физико-химическим вопросам механизма созревания и природы светочувствительности. Плотность вуали измерялась на неосвещенных участках сенситограмм; светочувствительность определялась в обратных значениях люкс-секунд, по характеристической кривой (при 8 мин. проявления), причем в качестве критерия принималась оптическая плотность 0,3 и 0,85 над вуалью.

Для микроанализов серебра созревания была применена методика, которая неоднократно использовалась ранее [6]: спустя 5 мин. после начала второго созревания (т. е. после того как выделенная по окончании первого созревания твердая фаза равномерно распределялась по всему объему раствора желатины, в котором она вновь диспергировалась) поливались пробы эмульсии через различные промежутки времени на пластинки, которые после высушивания обрабатывались при 18° щелочным фиксажем, тщательно промывались сначала водой, затем ацетатным буферным раствором (pH = 4,6) и дистиллированной водой. После количественного перенесения набухшего эмульсионного слоя в колбу, разрушения желатины и растворения микроколичеств серебра азотной кислотой, нейтрализации реакционной смеси аммиаком и подкисления уксусной кислотой раствор подвергался потенциометрическому титрованию с серебряным электродом $2 \cdot 10^{-4}$ N раствором йодистого калия.

Во всех опытах для получения фотографических эмульсий применялся аммиакат серебра, использование которого дает хорошую воспроизводимость [7]. Общей методической особенностью является отделение твердой фазы эмульсии после окончания первого созревания, что осуществлялось в первом направлении исследования путем осаждения сульфатом натрия (как это было описано ранее [8]), а во втором — центрифугированием по методу, разработанному в нашей лаборатории А. А. Титовым и Ю. Ш. Мошковским. Другие условия синтеза эмульсий приводятся ниже вместе с изложением полученных результатов.

### Фотографическая и химическая картина кинетики второго созревания при различных условиях синтеза эмульсий

Условия синтеза фотографических эмульсий варьировались в следующих направлениях: изменялся состав эмульсий (бромистые и иодобромистые эмульсии), условия эмульсификации и первого созревания (аммиачные и безаммиачные, мелкозернистые и крупнозернистые эмульсии), и, наконец, условия второго созревания, влиявшие на скорость процессов в этой стадии (применялись различные образцы желатины, варьировались температура и концентрация ионов брома, вводились сернистые соединения, изменялась скорость перемешивания реакционной смеси).

Аммиачный способ. 50 мл раствора, содержащего 12 г аммиаката серебра, быстро вливались в 50 мл раствора желатины и щелочно-галоидных солей. Последний содержал 2,5 г желатины и 50 мол. % бромистого калия сверх эквивалентного количества; в случае иодобромистых эмульсий в этот раствор вводился иодистый калий в количестве от 1 до 7,5 мол. % при соответствующем уменьшении бромистого калия. Температура реакционной смеси в стадии первого созревания менялась в пределах 40—50°, в стадии второго созревания — от 40 до 60°. Продолжительность первого созревания для получения мелкозернистых эмульсий была 10 мин., для крупнозернистых — 1 час. Нормальное значение pBr в реакционной смеси второго созревания колебалось в пределах 2,8—3,0.

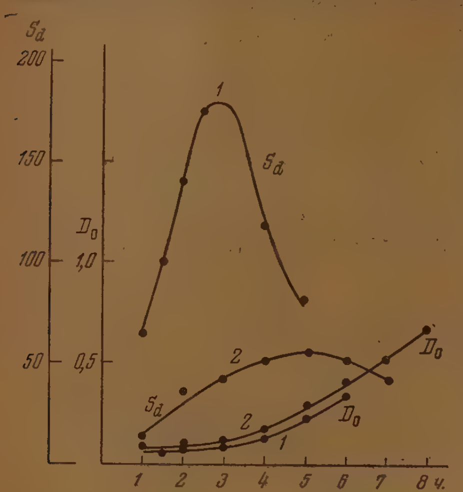



Рис. 1. Кривые изменения светочувствительности ($S_d$) и роста вуали ($D_0$) для крупнозернистых эмульсий: *1* — эмульсия бромосеребряная, аммиачная; *2* — эмульсия бромосеребряная, безаммиачная

Безаммиачный способ. 50 мл. 20% раствора нитрата серебра быстро вливались в 50 мл. раствора, содержащего 2,5 г желатины и 50 мол.% бромистого калия сверх эквивалентного количества. Остальные условия те же, что и при аммиачном способе.

Из большого количества данных мы приводим лишь основные, иллюстрирующие влияние перечисленных выше условий на картину изучавшегося явления.

На рис. 1 сопоставлены кривые изменения светочувствительности и роста вуали во втором созревании для двух крупнозернистых эмульсий, из которых одна получалась по аммиачному, а другая — по безаммиачному способу. В случае аммиачного способа максимальное значение светочувствительности находится в области начала интенсивного роста

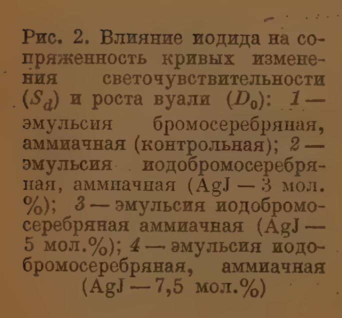
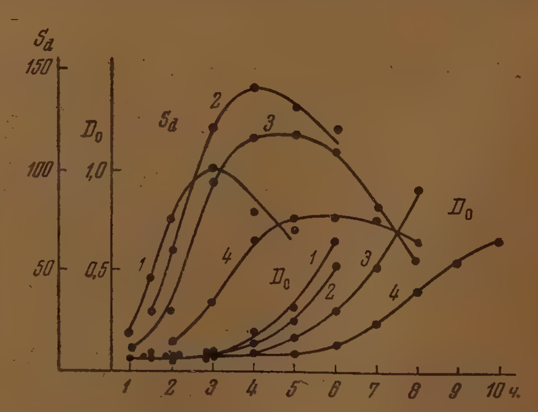


Рис. 2. Влияние иодида на сопряженность кривых изменения светочувствительности ($S_d$) и роста вуали ($D_0$): *1* — эмульсия бромосеребряная, аммиачная (контрольная); *2* — эмульсия иодобромосеребряная, аммиачная (AgJ — 3 мол. %); *3* — эмульсия иодобромосеребряная аммиачная (AgJ — 5 мол.%); *4* — эмульсия иодобромосеребряная, аммиачная (AgJ — 7,5 мол.%)




вуали, тогда как при безаммиачном способе это значение несколько сдвинуто в сторону бо́льших значений вуали,— такого рода отличие постоянно наблюдалось в опытах синтеза эмульсий по безаммиачному способу.

На рис. 2 показано влияние количества иодида в мелкозернистых эмульсиях, полученных по аммиачному способу. Из этих опытов видно,

что, несмотря на сильное действие иодида на максимальную светочувствительность и время ее достижения, сопряженность кривых светочувствитель-

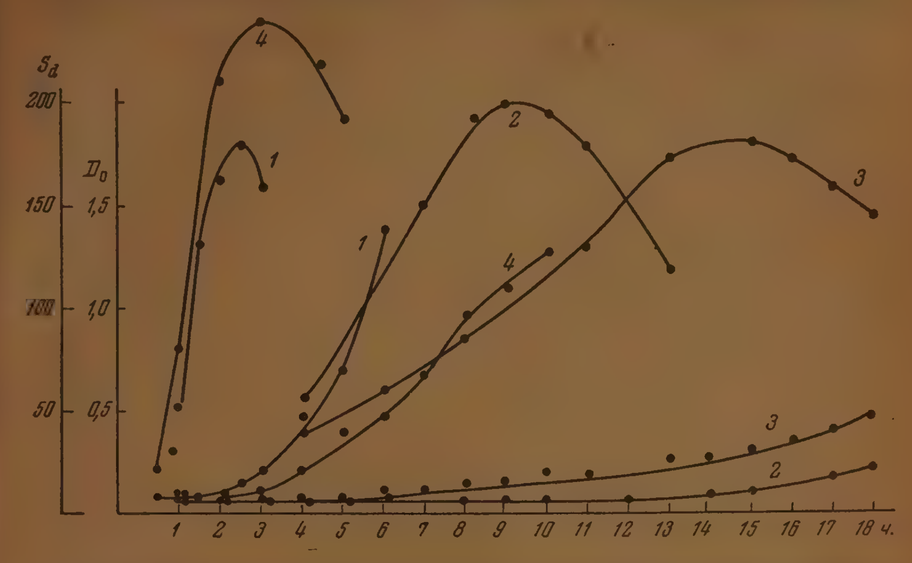



Рис. 3. Влияние желатины второго созревания на сопряженность кривых изменения светочувствительности ($S_d$) и роста вуали ($D_0$): *1* — желатина № 782; *2* — желатина б/№ КЖЗ; *3* — желатина № 837; *4* — желатина № 12240

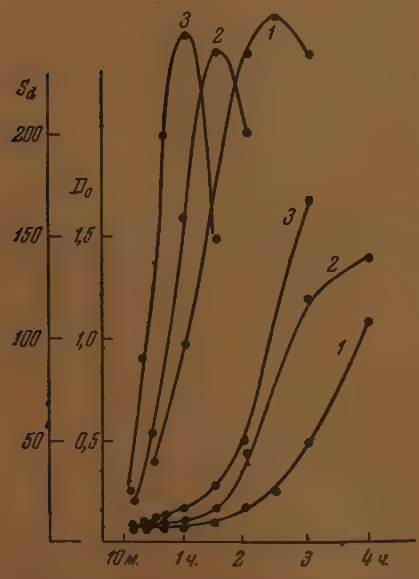



Рис. 4. Влияние pBr на сопряженность кривых изменения светочувствительности ($S_d$) и роста вуали ($D_0$): *1* — pBr = = 2,60; *2* — pBr = 2,04; *3* — pBr = 3,54

ности и вуали сохранялась во всех случаях. Аналогичная картина наблюдалась также для крупнозернистых иодобромистых эмульсий.

На следующих рисунках показаны результаты влияния условий второго созревания (при постоянных условиях первого) на кинетику изменения светочувствительности и роста вуали. На рис. 3 показано влияние различных образцов желатины, применявшейся во втором созревании; на рис. 4 — влияние pBr; на рис. 5 — влияние добавок тиозинамина (химического сенсибилизатора Шеппарда), который ускоряет процесс второго созревания, не изменяя при этом максимальной чувствительности [9]; и, наконец, на рис. 6 приведены кинетические кривые для различных условий перемешивания реакционной смеси в стадии второго созревания. Влияние температуры показано ниже на рис. 7 и 8 вместе с кинетикой накопления серебра в стадии второго созревания.

Чтобы выявить причину наблюдаемой сопряженности, были поставле-

ны опыты по параллельному изучению кинетики изменения фотографических величин и образования на поверхности эмульсионных микрокристаллов серебра. На рис. 7 приведены семейства кривых изменения светочувствительности и роста вуали и параллельно семейства кривых образования серебра при разных температурах. На рис. 8 приведены аналогичные кривые для эмульсий, полученных при тех же условиях и на той же желатине, но с введением в начале второго созревания тиосульфата натрия, вызывавшего ускорение созревания постольку, поскольку его присутствие вызывает ускорение восстановительного процесса [9].

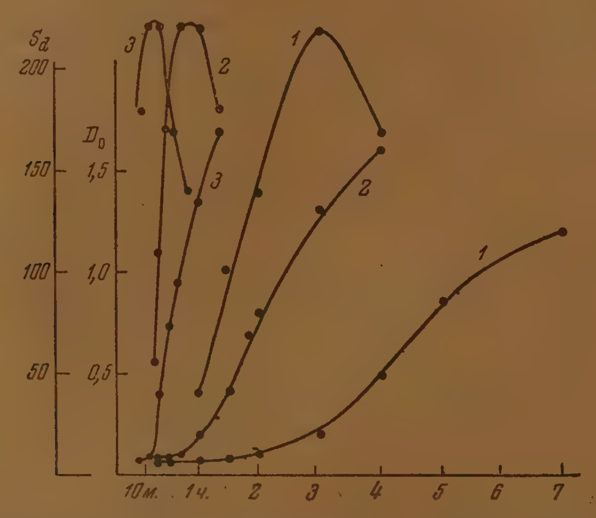



Рис. 5. Влияние тиозинамина на сопряженность кривых изменения светочувствительности ($S_d$) и роста вуали ($D_0$): 1 — эмульсия бромосеребряная, аммиачная (контрольная); 2 — введен тиозинамин, $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ на 1 г желатины; 3 — введен тиозинамин, $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ на 1 г желатины

Таким образом, подтверждается общая сопряженность процессов изменения изучавшихся величин в стадии второго созревания и симбатность кривых вуалеобразования и накопления серебра на поверхности твердой фазы фотографической эмульсии.

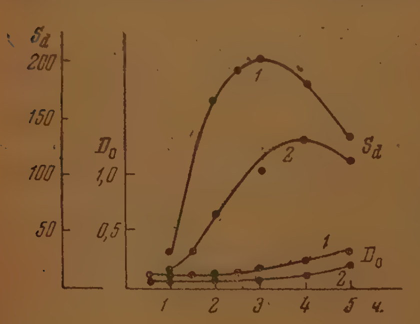



Рис. 6. Влияние перемешивания эмульсии на сопряженность кривых изменения светочувствительности ($S_d$) и роста вуали ($D_0$): 1 — перемешивание эмульсии непрерывное (механическое); 2 — то же с перерывами (вручную)

Для более ясного выявления неразрывной связи между изучавшимися процессами существенное значение должно иметь исследование темпера-

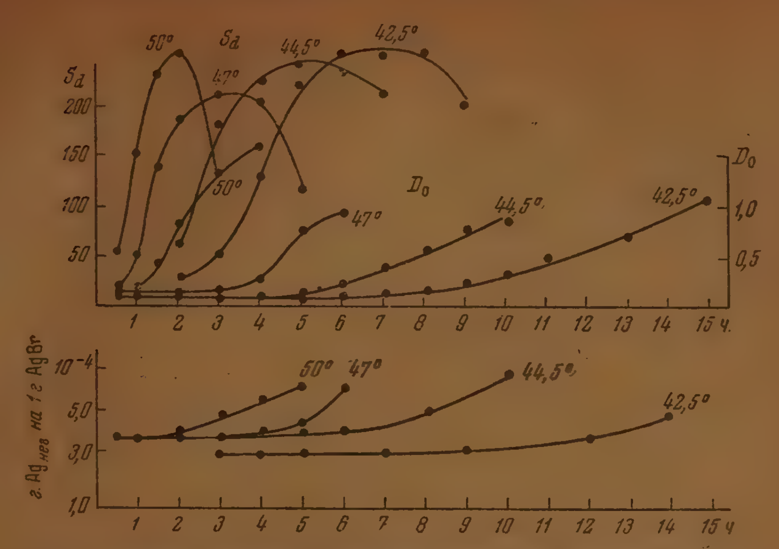



Рис. 7. Кривые изменения светочувствительности ($S_d$), роста вуали ($D_0$) и образования серебра при разных температурах второго созревания

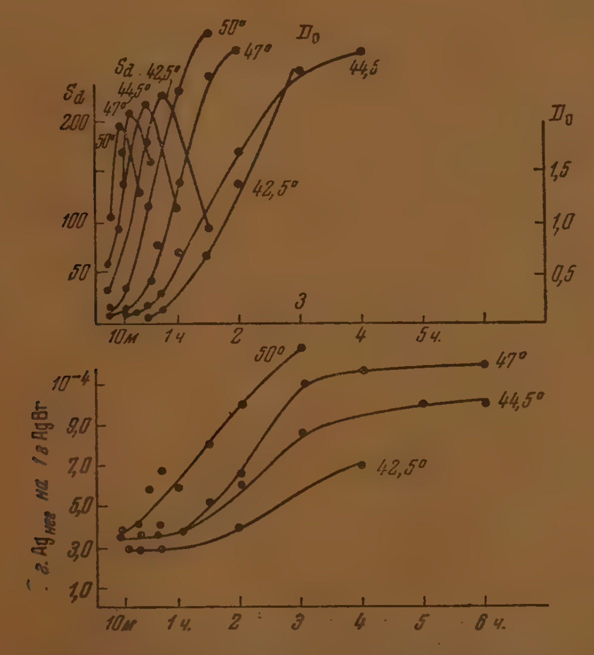



Рис. 8. Кривые изменения светочувствительности ($S_d$), роста вуали ($D_0$) и образования серебра при разных температурах второго созревания (второе созревание проведено в присутствии гипосульфита)

турной зависимости скорости этих процессов. Рассматривая вначале изменения светочувствительности, вуалеобразования и накопления серебра в стадии второго созревания как изолированные, не связанные друг с другом процессы, построим для каждого из них температурную зависимость скорости, как это принято в исследованиях химической кинетики и некоторых физических процессов. Температурная зависимость скорости выражалась [3, 10] кривой $\left(\frac{1}{T}, \ln \tau\right)$, где $T$ — температура по абсолютной шкале и $\tau$ — время достижения некоторого эффекта (максимальной светочувствительности, определенного значения плотности вуали или определенного количества серебра).

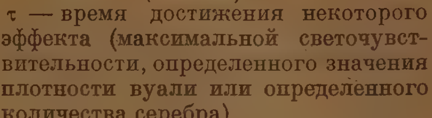


Рис. 9. Прямые температурной зависимости скорости достижения максимальной светочувствительности ($S_d$), скорости роста вуали ($D_0$) и скорости образования серебра на поверхности твердой фазы (Ag)

Во всех случаях и для всех рассмотренных процессов было установлено, что температурная зависимость скорости имеет всегда линейный характер (подчиняется уравнению Аррениуса). Здесь необходимо, однако, заметить, что, хотя для проверки линейного характера температурной зависимости скорости и для дифференциации влияния условий на температурный коэффициент желательно иметь возможность широких изменений температуры, в нашем случае, в силу специфического характера изучавшейся системы, мы были ограничены температурным интервалом 35—60°. Тем не менее многочисленные наблюдения показали, что при построении температурной зависимости скорости по 5—6 точкам всегда наблюдалась практически линейная зависимость.

Прямые температурной зависимости скорости изменения светочувствительности и скорости роста вуали во всех случаях оказываются параллельными, т. е. оба эти процесса всегда имеют одинаковый температурный коэффициент, значение которого, однако, колеблется от эмульсии к эмульсии. Что же касается температурной зависимости скорости образования серебра на поверхности твердой фазы, то прямая этой зависимости лишь в некоторых случаях (когда на твердой фазе практически не обнаруживается сера) оказывается параллельной прямой для двух других процессов; чаще температурный коэффициент накопления серебра отличается от одинакового температурного коэффициента достижения максимальной светочувствительности и вуалеобразования.

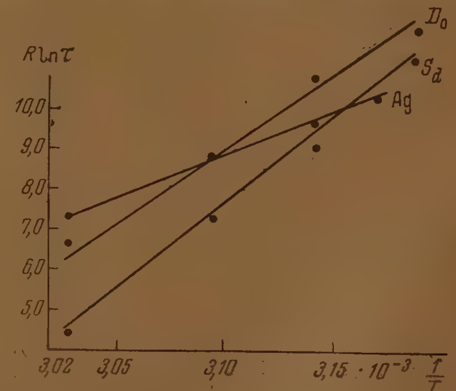



Рис. 10. Прямые температурной зависимости скорости достижения максимальной светочувствительности ($S_d$), скорости роста вуали ($D_0$) и скорости образования серебра на поверхности твердой фазы (Ag)

На рис. 9 и 10 иллюстрируются тот и другой случай.

### Взаимосвязь между образованием серебра в первом созревании и фотографическими свойствами эмульсии в оптимуме второго созревания

Для регулирования количества серебра в процессе первого созревания был выбран путь фотолиза эмульсионных микрокристаллов в процессе их рекристаллизации. Этот путь изучался И. М. Ратнер и А. А. Титовым [5], причем ими было показано, что с увеличением числа и размеров внутренних центров также наблюдалась сопряженность, а именно окончанию индукционного периода вуалеобразования ($D_0$ при $S_{макс}$ во втором созревании) соответствует минимальное значение светочувствительности (т. е. минимальное значение $S_{макс}$ во втором созревании). Поэтому важно сопоставить обе зависимости с ростом серебра, образующего внутренние центры.

Для этой цели готовились эмульсии по следующему рецепту. Раствор аммиаката серебра приливался в два приема в раствор бромистого калия, желатины и нитрита натрия (акцептор брома). Продолжительность каждого приливания равнялась 2 мин., а промежуток между ними — 1 мин. В начале первого приливания раствора аммиаката серебра образующаяся эмульсия засвечивалась 30 сек. от лампы накаливания (с цветовой температурой 3000° К). В отдельных опытах освещенность менялась (путем изменения расстояния до источника света) в пределах от 250 до $10^6$ люксов (освещенность измерялась объективным люксметром с селеновым фотоэлементом). После второго приливания эмульсия выдерживалась 35 мин. при 40°. По окончании первого созревания твердая фаза отделялась путем центрифугирования, вновь диспергировалась в свежем растворе желатины и подвергалась второму созреванию. Пробы, нанесенные на стекло, после высушивания подвергались сенситометрическому испытанию, а первая проба, взятая через 5 мин. после начала второго созревания, подвергалась микрохимическому анализу для определения серебра.

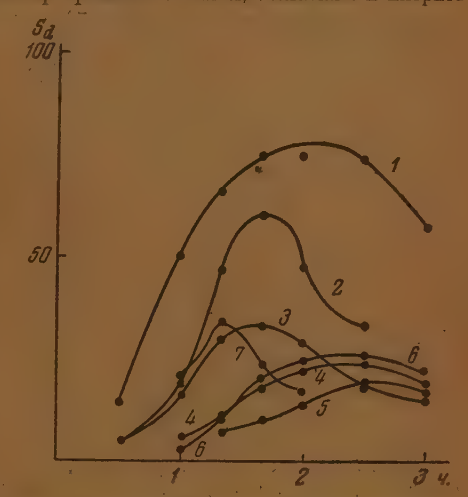



Рис. 11. Кинетика второго созревания эмульсий, засвеченных в начале первой эмульсификации в течение 30 сек.: *1* — 0 люксов; *2* — 250 люксов; *3* — 3000 люксов; *4* — 10 000 люксов; *5* — 100 000 люксов; *6* — 400 000 люксов; *7* — 800 000 люксов

Определенное микрохимическим методом серебро, очевидно, представляло сумму фотолитически образованного серебра и продуктов химического взаимодействия галогенида серебра с микрокомпонентами желатины. Поскольку серебро возникало в процессе рекристаллизации и, следовательно, быстро «зарастало», образуя внутренние центры, то можно считать, что оно не могло оказывать каталитического действия на дополнительное химическое образование серебра. Поэтому изменение количества негалоидного серебра на протяжении первого созревания можно относить только за счет серебра, образующегося при фотолизе.

Полученные результаты представлены на рис. 11 и 12. На рис. 11 приведено семейство кинетических кривых изменения светочувствительности во втором созревании для эмульсий, подвергнутых действию различных количеств освещения; на рис. 12 сопоставлено изменение количества негалоидного серебра в твердой фазе эмульсии с изменением максимальной светочувствительности и соответствующей плотности вуали, достигнутых во втором созревании, в зависимости от экспозиции, которой подвергалась эмульсия в начале первой эмульсификации.

## Обзор и объяснение полученных результатов

При рассмотрении фотографической и химической картины второго созревания прежде всего бросается в глаза четкое и постоянное сохранение сопряженности кинетических кривых для светочувствительности и вуали. Никакие изменения условий первого и второго созревания не нарушают этой закономерности, сдвигая лишь в случае безаммиачного способа синтеза эмульсий положение максимума светочувствительности в сторону несколько бо́льших значений вуали.

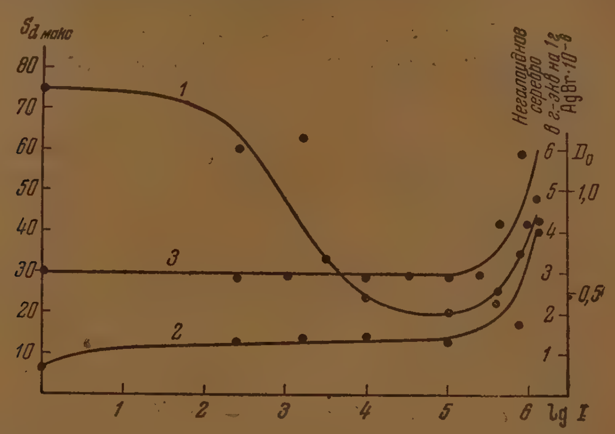



Рис. 12. Сопряженность кривых изменения: *1* — максимальной светочувствительности, *2* — плотности вуали и *3* — количества негалоидного серебра

Существование сопряженности между процессами изменения светочувствительности и роста вуали как постоянной закономерности, вытекающей из физико-химического существа этих процессов, еще более убедительно подчеркивается ходом температурной зависимости того и другого процесса. Их температурные коэффициенты всегда равны между собой.

Если к приведенным результатам прибавить аналогичные данные многочисленных прежних наблюдений, то можно признать бесспорным и доказанным, что неразрывная связь кинетических кривых светочувствительности и вуали, указывающая на общность процессов, ведущих к изменению этих фотографических величин, представляет общую закономерность химического созревания фотографических эмульсий.

Что же касается взаимосвязи рассмотренных процессов с процессом образования серебра в стадии второго созревания, то при постоянном наличии подобия между кинетическими кривыми вуали и серебра, все же выявляется более сложная картина. В отдельных случаях имеет место полная сопряженность между всеми тремя процессами, на что указывает параллельный ход прямых температурной зависимости скорости этих процессов. Однако чаще существует отличие температурного коэффициента процесса образования серебра от двух других процессов. Это несомненно находится в связи с тем, что валовое количество серебра, определяемое микрохимическим анализом, отнюдь не указывает на его состояние, которое составляет причину изменения фотографических свойств. В одной из наших работ [10] были приведены данные, которые заставляют предполагать, что процесс образования серебряных центров сопровождается явлением, аналогичным модифицированию контактов. Иными словами, при образовании одинаковых количеств серебра не всегда достигается тождественность фотографической эмульсии в отношении фотографи-

ческой активности центров светочувствительности. Тем не менее существование строгой сопряженности между изменением светочувствительности и вуалеобразованием, с одной стороны, и наличие подобия между кривыми вуали и серебра — с другой, бесспорно доказывают, что изменение рассмотренных фотографических величин обусловлено протеканием одного общего восстановительного процесса.

Развиваемая точка зрения находит веское подтверждение во второй части настоящего исследования, где показано существование другой, своеобразной сопряженности между образованием внутренних центров и изменением максимальной светочувствительности и соответствующей вуали. Так как в описанных опытах речь идет о создании центров путем освещения эмульсии в ранней стадии первого созревания (в начале первой эмульсификации), то можно считать, что, во-первых, образующиеся центры состоят из серебра и, во-вторых, бо́льшее число этих центров остается внутри микрокристаллов. Однако с увеличением освещенности и, следовательно, интенсивности фотолиза растет вероятность попадания центров к концу первого созревания на поверхность эмульсионных микрокристаллов, поскольку рекристаллизационный процесс осуществляется не только путем растворения наиболее мелких микрокристаллов и роста за их счет более крупных, но также путем срастания микрокристаллов [11]. На такую возможность указывают данные, приведенные в табл. 1, показывающие значения плотности вуали в начале второго созревания для эмульсий, подвергнутых различной интенсивности освещения в первом созревании. Действительно, начальная (во втором созревании) плотность вуали имеет явную тенденцию увеличиваться.

Таблица 1

| Освещенность $E$ (люксы) в 1-м созревании | 0 | 30 | $1{,}6\cdot10^{-3}$ | $10^{5}$ | $7{,}2\cdot10^{5}$ | $10^{6}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Плотность вуали $D_0$ в начале 2-го созревания . . . . . . | 0,05 | 0,07 | 0,16 | 0,23 | 0,43 | 1,58 |

Необходимо далее отметить, что кинетика второго созревания в значительной степени зависит от состояния поверхности твердой фазы эмульсии, подготовленной в процессе первого созревания. В данной серии опытов, проводившихся в совершенно одинаковых условиях, отличие заключалось в количестве фотолитически обрзовавшихся серебряных центров. Эти центры частично могут попадать на поверхность и в тем большем количестве, чем интенсивнее было применявшееся освещение в ранней стадии первого созревания. Этим и объясняется влияние на скорость второго созревания, ясно видное из рис. 11. Время достижения максимума сначала несколько уменьшалось, затем заметно росло и, наконец, снова сокращалось. При относительно слабом освещении фотолитически образованные серебряные центры имеют мало шансов выйти на поверхность, тем не менее такая возможность уже сказывается на скорости второго созревания. При увеличении интенсивности освещения увеличивающееся число внутренних активных центров-акцепторов фотоэлектронов — создает все усиливающуюся конкуренцию за обладание фотоэлектронами между внутренними и поверхностными центрами. Это обстоятельство, естественно, ведет к необходимости при достижении максимальной светочувствительности увеличить число достаточно активных поверхностных центров, т. е. продлить процесс их «углубления», а следовательно, увеличить время достижения $S_{макс}$. Тем не менее эта величина неуклонно падает до некоторого минимального значения. Дальнейшее повышение интенсивности освещения в первом созревании должно

повести, вследствие увеличения вероятности выхода серебряных центров на поверхность, к сокращению времени достижения $S_{макс}$, что действительно наблюдается на опыте.

Вместе с изменением скорости второго созревания, после падения $S_{макс}$ до минимального значения, снова наблюдается рост светочувствительности. Если падение $S_{макс}$ можно объяснить конкуренцией внутренних и поверхностных центров-акцепторов, то причиной дальнейшего роста максимальной светочувствительности приходится считать или уменьшение ранее имевшей место конкуренции, или усиление донорного эффекта за счет образовавшихся в большом числе центров, на что имеются указания в литературе [12]. В последнем случае должно было бы наблюдаться смещение порога спектральной светочувствительности в длинноволновую область. Однако исследование данного вопроса показало [5], что спектральная светочувствительность в описанных опытах оставалась практически неизменной. Следовательно, причина повышения максимальной светочувствительности при больших освещенностях в первом созревании заключается в уменьшении конкуренции вследствие ослабления акцепторных свойств серебряных центров в связи с увеличением их размеров.

Переходя к вопросу о сопряженности между процессом образования внутренних центров, который выражается кривой накопления фотолитического серебра в первом созревании, и процессами изменения фотографических величин во втором созревании ($S_{макс}$ и соответствующие значения $D_0$), то из экспериментальных данных (рис. 12) видна обращенная картина сопряженности для фотографических величин и подобие кривых негалоидного серебра и вуали. Сопоставление данной картины сопряженности с аналогичной картиной для второго созревания позволяет сформулировать следующий общий закон изменения свойств при созревании фотографической эмульсии: *экстремальное значение светочувствительности всегда совпадает с началом резкого роста вуали и с окончанием индукционного периода образования серебра.* Существование обращенности кривых светочувствительности заставляет, таким образом, принять следующее положение: если рост (увеличение размеров) поверхностных центров ведет к прохождению светочувствительности через максимум, то рост внутренних центров будет вызывать обращенный ход изменения $S_{макс}$.

Результаты проведенного исследования показывают, что количества свободного серебра во втором созревании и фотолитического серебра в описанных опытах, обуславливающие изменения светочувствительности до момента достижения соответственно максимума или минимума, лежат за пределами чувствительности примененного микроаналитического метода. Определяемые химическим анализом количества свободного серебра начинают образовываться одновременно с ростом вуали лишь после прохождения светочувствительности через экстремальное значение. Общий уровень («фон») негалоидного серебра составляют, повидимому, термически устойчивые серебряно-желатиновые комплексы, а не продукты необратимого распада адсорбционных соединений некоторых микрокомпонентов желатины. Этот вывод находится в согласии с исследованием А. А. Титова фотографически-активных компонентов желатины и некоторыми литературными данными [13].

В заключение следует заметить, что хотя проведенное исследование позволило полнее выявить не только химическую природу центров созревания, но и яснее показать специфическую роль и значение их размеров и топографии, однако настоящая и другие наши работы, имеющие химическую направленность, не позволяют вскрыть структуру серебряных центров. Это можно осуществить только физическими методами исследования структурно-чувствительных свойств реальных кристаллов, в том числе и эмульсионных микрокристаллов. В частности, на основании много-

обещающих экспериментальных данных Е. А. Кириллова и его научной школы [14] можно считать, что центры созревания как поверхностные, так и внутренние, во-первых, обладают одинаковой структурой и, во-вторых, являются аморфными частицами серебра, еще не имеющими металлической связи.

## Выводы

1. Исследована взаимосвязь между процессами изменения фотографических величин (светочувствительности и вуали) во втором созревании и образованием поверхностных и внутренних серебряных центров.

2. Показано существование сопряженности между указанными процессами в виде следующего общего закона: экстремальное значение светочувствительности всегда совпадает с началом резкого роста вуали и с окончанием индукционного периода образования серебра.

3. Установленным закономерностям дается объяснение на основании имеющихся экспериментальных данных.

Всесоюзный кино-фотоинститут
Москва

Поступила
8.VIII.1952

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Титов, Труды НИКФИ, вып. 7, 52, 1947.
2. А. А. Титов и И. М. Ратнер, Труды НИКФИ, вып. 8, 20, 1948; К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, Журн. физ. химии, 23, 1387, 1949.
3. К. В. Чибисов и А. А. Титов, Труды НИКФИ, вып. 8, 95, 1948.
4. К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, Труды НИКФИ, вып. 8, 105, 1948.
5. И. М. Ратнер и А. А. Титов, ДАН, 80, 217, 1951.
6. А. А. Михайлова и К. В. Чибисов, Труды НИКФИ, вып. 8, 54, 1948; К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, Журн. физ. химии, 21, 643, 1947.
7. А. А. Михайлова и К. В. Чибисов, Авторское свид. № 73274, 1948.
8. К. В. Чибисов и А. А. Михайлова, Труды НИКФИ, вып. 8, 75, 1948.
9. К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 78, 319, 1951.
10. К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 70, 453, 1950; Успехи научной фотографии, т. I, АН СССР, 1951, стр. 167.
11. К. В. Чибисов, Фотохим. пром., 1, 6, 1933. Н. Arens, Zs. wiss. Phot., 43, 120, 1948.
12. J. Eggert, F. G. Kleinschrod, Zts. wiss. Phot., 39, 155, 1940.
13. А. А. Титов, Труды НИКФИ, вып. 8, 41, 1948. S. E. Sheppard, R. H. Lambert a. S. Suinehart, Journ. Chem. Phys., 13, 372, 1945.
14. Е. А. Кириллов и сотр., Труды Одесск. гос. ун-та, 13, (60), 1951; Е. А. Кириллов, Успехи научой фотографии, 1, 183, 1951, Изд-во АН СССР.

# О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

*Р. М. Васенин*

Еще в работах Гуи [1] указывалось, что положение максимума электрокапиллярных кривых в сильной степени зависит от условий опыта, а также высказывалось предположение, что молекулы воды, так же как и молекулы органических веществ, могут быть ориентированы на границе ртуть—раствор, и поэтому максимум электрокапиллярной кривой может не совпадать с абсолютным нулем потенциала.

В дальнейшем было показано [2], что так называемая «точка нулевого заряда», т. е. тот потенциал металлического электрода, при котором на электроде отсутствует заряд, а следовательно, и двойной ионный слой, является характерной константой данного металла. Работами советских исследователей — А. Н. Фрумкина и его школы, П. А. Ребиндера и Е. К. Венстрем, а также С. В. Карпачева и А. Г. Стромберга — были определены потенциалы нулевого заряда ряда металлов как в твердом, так и в расплавленном состоянии.

В настоящее время предложено несколько независимых методов определения потенциалов нулевого заряда [2—6]. Однако до последнего времени не только не было найдено способа вычисления хотя бы приближенного значения потенциалов нулевого заряда, но даже не указывалось на возможность такого вычисления. В то же время работы последних лет [7] показывают, что знание значений потенциалов нулевого заряда металлов является совершенно необходимым при исследовании самых разнообразных электрохимических процессов. В этом отношении очень характерна глубокая работа Л. И. Антропова [8], который показал, что знание положения потенциала нулевого заряда относительно других электрохимических параметров имеет огромное значение для расшифровки механизма протекающих на электроде реакций, как в процессах электросинтеза, электрокристаллизации и перенапряжения, так и в процессах коррозии.

В литературе [2, 6, 9] неоднократно высказывалось мнение, что разность потенциалов нулевого заряда металлов аналогична контактной разности потенциалов и имеет ту же природу. Отмечается также [10—12], что точного равенства этих величин ожидать нельзя вследствие различной ориентировки дипольных молекул у поверхности электрода. Кроме того, ориентированный слой диполей растворителя может вызвать для разных металлов различное изменение двойного электрического слоя в поверхностном слое самого металла. Действительно, опытные данные [6, 9] подтверждают это предположение, указывая на полную аналогию между разностью потенциалов нулевого заряда и контактной разностью потенциалов, но экспериментальное определение как тех, так и других величин в настоящее время производится недостаточно точно, так как требует чрезвычайной чистоты эксперимента. Возможное отклонение значений разности потенциалов нулевого заряда от контактной разности потенциалов в результате взаимодействия ориентированных слоев в растворе с поверхностью металла попадает в пределы ошибок опыта. Поэтому нельзя с полной определенностью заключить, равна ли разность потенциалов нулевого заряда контактной разности потенциалов, или несколько отличается от нее.

Соображение о равенстве или соответствии разности потенциалов нулевого заряда и контактной разности потенциалов может служить основой для приближенного расчета потенциалов нулевого заряда. Обозначим через $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ потенциалы нулевого заряда металлов 1 и 2 (предполагается, что для металла 1 потенциал нулевого заряда относительно какого-либо электрода сравнения известен, а для металла 2 неизвестен) и через $U_{1,2}$—контактную разность потенциалов между этими металлами. Получаем:

$$\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 = U_{1,2}$$

или

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1 - U_{1,2}. \quad (1)$$

Поскольку в справочниках обычно приводятся данные по работам выхода электронов из металла $\varphi$, а не контактные разности потенциалов, то, принимая во внимание известное уравнение $U_{1,2} = \varphi_1 - \varphi_2$, связывающее контактную разность потенциалов с работами выхода, получим

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1 - (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (2)$$

Полученное уравнение (2) дает возможность приближенного определения потенциалов нулевого заряда по известным данным, но оно неудобно в том отношении, что, во-первых, требует знания значений трех величин, каждая из которых входит в уравнение с опытными ошибками, совершенно не элиминированными опытными данными для других металлов, и, во-вторых, мы по необходимости принимаем, что соблюдается точное равенство между разностью потенциалов нулевого заряда и контактной разностью потенциалов, в то время как принимать это нужно условно. Следовало бы поэтому в уравнение (2) ввести поправочный коэффициент $b$ на взаимодействие ориентированных дипольных слоев с поверхностью металла:

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_1 - b(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (3)$$

Элиминировать отдельные ошибки опыта и найти приближенное значение коэффициента $b$ можно графическим путем. Действительно, откладывая на оси абсцисс значения работ выхода электронов [13] (для платины и меди значение работы выхода $\varphi$ взято из [14], для теллура — из [16], так как в справочнике [13] значение работы выхода для теллура не приводится), а по оси ординат значения потенциалов нулевого заряда [6, 8, 13], мы получаем ряд точек (рис. 1), по которым можно провести несколько вероятных прямых, описываемых уравнением:

$$\mathcal{E} = a + b\varphi. \quad (4)$$

Крайние прямые, которые еще с известным основанием можно провести через полученные точки, имеют значения коэффициентов $a$ и $b$ соответственно равными — 3,8: 0,74 и —4,68: 0,95. Наиболее вероятная прямая имеет значения $a = -4{,}25$, а $b = 0{,}86$, причем $b$ — величина безразмерная, а $a$ выражена в вольтах. Следовательно, получаем уравнение:

$$\mathcal{E} = -4{,}25 + 0{,}86\,\varphi. \quad (5)$$

Физический смысл постоянной $a$ можно пояснить следующим образом. Прямая с угловым коэффициентом $b$, равным 0,86, при пересечении ее с осью потенциалов нулевого заряда отсекает отрезок, равный —4,25 V по нормальному водородному электроду, и таким образом представляет собой потенциал нулевого заряда такого воображаемого металла, у которого работа выхода электрона равна нулю ($\varphi = 0$). По физическому смыслу коэффициент $a$ — величина идеальная и может быть охарактеризована как абсолютный нуль потенциалов нулевого заряда. Обозначив $a$

через $\mathcal{E}^0$, получим уравнение в виде:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + b\varphi. \qquad (6)$$

Физический смысл постоянной $b$ выяснен выше, следует лишь добавить что, поскольку коэффициент $b$ указывает на определенное взаимодействие ориентированных диполей с поверхностью металла, его величина, вероятно, должна зависеть от структуры диполей, в частности, при рассмотрении водных растворов от структуры молекул воды.

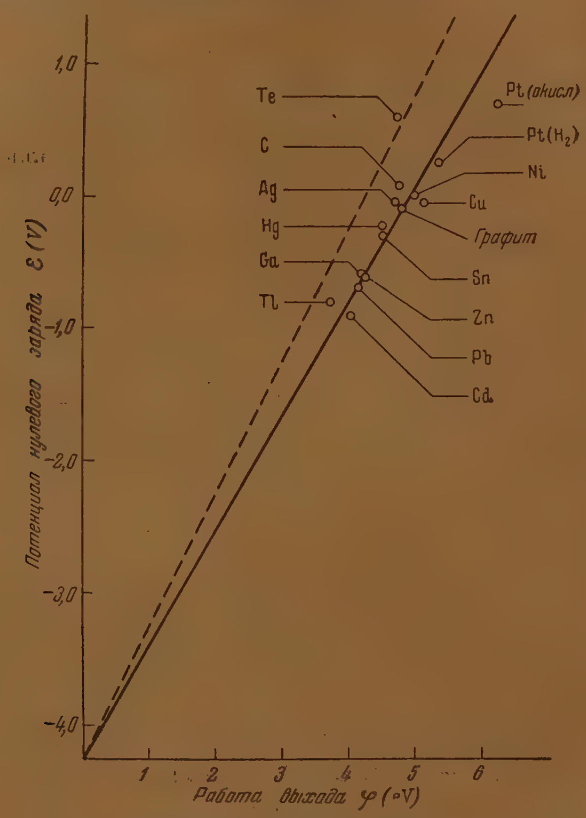



Рис. 1. Потенциалы нулевого заряда (по отношению к нормальному водородному электроду) как функция работы выхода электрона

Если бы мы измеряли потенциалы нулевых зарядов металлов не в растворе, а в вакууме, то мы получили бы для двух металлов разность потенциалов нулевого заряда, точно совпадающую с контактной разностью потенциалов. В подобных условиях на поверхности металла со стороны вакуума не было бы никаких электрических слоев, не обусловленных поверхностью самого металла. Поскольку же измерения потенциалов нулевых зарядов производятся в среде с диэлектрической постоянной, отличной от диэлектрической постоянной вакуума, а именно в растворах, растворитель которых содержит либо мягкие, либо жесткие диполи, возникает определенная ориентация последних, создающая двойной электрический слой, полностью расположенный в растворе. Подобного рода двойной электрический слой должен взаимодействовать с двойным электрическим слоем, расположенным в поверхностном слое металла, обу-

славливая тем самым изменение потенциала электрода. Действительно, как видно из рис. 1, где пунктиром проведена прямая с угловым коэффициентом $b$, равным единице, из точки пересечения прямой $\mathcal{E} = f(\varphi)$ с осью ординат, потенциалы нулевого заряда металлов расположены ниже, отрицательнее этой прямой, т. е. отрицательнее тех потенциалов, которые должны были бы получаться при измерении потенциалов нулевого заряда в вакууме. Как видно из рис. 1, чем больше работа выхода, тем больше взаимодействие между двумя электрическими слоями, расположенными в разных фазах. Величина изменения потенциала, обусловленная таким взаимодействием, различна для разных металлов и изменяется для щелочных и щелочно-земельных металлов от 0,25 до 0,5 V (работа выхода лежит в пределах 2—3,5 eV), а для остальных металлов от 0,5 до 0,7 V, возрастая по мере увеличения работы выхода.

Используя имеющиеся в литературе [13] данные по работам выхода, мы рассчитали потенциалы нулевого заряда различных металлов (табл. 1). Сравнение величин потенциалов нулевого заряда, рассчитанных и полученных экспериментальным путем, показывает, что получается удовлетворительное совпадение (от ±0,01 до ±0,1 V) для всех металлов, за исключением таллия, для которого полученное расчетным путем значение потенциала нулевого заряда отличается от опытного на 0,29 V, и особенно для теллура, для которого разность между рассчитанной и опытной величинами $\mathcal{E}$ нулевых потенциалов имеет значение 0,75 V. Такое различие может быть отнесено за счет использования неточных данных по работам выхода или неточного экспериментального определения последних, так как точное определение работ выхода представляет большие экспериментальные трудности вследствие того, что работа выхода чрезвычайно чувствительна ко всякого рода загрязнениям поверхности металла. Кроме того, работа выхода различна для разных граней одного кристалла и различается, например, для кристалла меди [15] на 0,75 eV для двух граней (111) и (100), для которых работы выхода равны соответственно 4,89 и 5,64 eV.

Величины работ выхода, даваемые разными авторами [16], колеблются в значительных пределах в результате различных условий эксперимента, а также в зависимости от метода, так как известно, что, например, определение работы выхода термоэлектронным методом требует достаточно высокого нагрева металла, а работа выхода, в свою очередь, зависит от температуры и т. д. С использованием данных из сводки Михаельсона [16] нами была построена зависимость потенциалов нулевого заряда от работы выхода, причем оказалось, что в этом случае разброс точек значительно превышает разброс точек, показанный на рис. 1. Нужно учесть, что в работе Михаельсона [16] приводятся усредненные значения работ выхода, полученные суммированием величин $\varphi$, определенных разными методами, причем во многих случаях термоэлектронным методом. Ясно, что для наших целей лучше брать работу выхода, определенную без нагрева металла, т. е. полученную фотоэлектрическим методом или методом контактных потенциалов. Несмотря на большой разброс точек в случае использования значений работ выхода из [16], через них можно провести прямую, аналогичную прямой на рис. 1, с угловым коэффициентом $b$, равным 0,92, и постоянной $a$, равной —4,3 V. Безусловно, что неточность значений работ выхода должна сказываться как на точности определения потенциалов нулевого заряда по уравнению (5), так и на точности самого уравнения (5), значения постоянных в котором по мере уточнения значений потенциалов нулевого заряда и работы выхода будут также уточняться. В настоящее время по уравнению (5) можно вычислить потенциалы нулевого заряда с точностью ± 0,1 V, при условии, что работа выхода для данного металла определена также с точностью ± 0,1 eV.

Нельзя не отметить того факта, что величина постоянной $\mathcal{E}^0$ в уравнении (6) имеет значение, близкое к величине —3,97 V абсолютного нулевого

Таблица 1

**Потенциалы нулевого заряда**

| Металл | φ (eV) | $\mathcal{E}$ (V), рассчитанная по отношению к н. в. э. * | $\mathcal{E}$ (V) опытная по отношению к н. в. э. * |
|---|---|---|---|
| Pt (окисл) | 5,44—6,37 | +0,43—1,23 | +0,4—1,0 |
| Te | 4,76 | —0,15 | +0,6 |
| Pt в атм. $H_2$ | 5,36 | +0,35 | +0,11—0,27 |
| As | 5,17 | +0,20 | — |
| Pd | 4,98 | +0,03 | — |
| Ni | 5,03 | +0,08 | +0,00 |
| Cu | 5,24 | +0,25 | —0,04 |
| Ag | 4,73 | —0,18 | —0,05 |
| Графит | 4,81 | —0,11 | —0,07 |
| Si | 4,80 | —0,13 | — |
| Au | 4,76 | —0,16 | — |
| Fe | 4,75—4,77 | —0,17—0,15 | — |
| Ge | 4,55 | —0,34 | — |
| Hg | 4,53 | —0,35 | —0,21 |
| W | 4,55—4,57 | —0,33—0,32 | — |
| Sn | 4,38—4,51 | —0,48—0,37 | — |
| Al | 4,25 | —0,58 | — |
| Ga | 4,20 | —0,65 | —0,60 |
| Mo | 4,19—4,29 | —0,65—0,59 | — |
| Zn | 4,25 | —0,58 | —0,63 |
| Co | 4,15—4,25 | —0,68—0,58 | — |
| Pb | 4,15 | —0,68 | —0,69 |
| Ta | 4,12—4,16 | —0,71—0,67 | — |
| Sb | 4,05 | —0,77 | — |
| Tl | 3,68 | —1,09 | —0,8 |
| Nb | 3,99 | —0,81 | — |
| Be | 3,92 | —0,88 | — |
| Ti | 3,92 | —0,88 | — |
| Cd | 4,08 | —0,74 | —0,9 |
| Mn | 3,76 | —1,01 | — |
| Cr | 3,72 | —1,05 | — |
| Mg | 3,69 | —1,08 | — |
| Ce | 3,07 | —1,61 | — |
| Ca | 2,96 | —1,70 | — |
| Ba | 2,55 | —2,06 | — |
| Sr | 2,25 | —2,32 | — |
| Li | 2,34—2,38 | —2,24—2,20 | — |
| Na | 2,33 | —2,25 | — |
| K | 2,26 | —2,31 | — |
| Rb | 2,13 | —2,42 | — |
| Cs | 1,93 | —2,59 | — |

* н. в. э. — нормальный водородный электрод.

электродного потенциала по нормальному водородному электроду, полученной Е. Н. Гапоном [17] на основании расчета электродных потенциалов из спектроскопических и термохимических данных, а также к величине 3,8 V, полученной П. А. Загорец [18] при исследовании температурного смещения полос поглощения различных гидратированных ионов. Кроме того, величина $\mathcal{E}^0$ незначительно отличается от значения 4,39 V, которую дает Е. А. Каневский [19] на основе термодинамического расчета свободной энергии электродного процесса. В данном случае мы имеем дело не с нормальными электродными потенциалами $\mathcal{E}$, а с потенциалами нулевого заряда $\mathcal{E}$, т. е. с теми потенциалами электродов, при которых на электроде отсутствуют двойные ионные слои, и где, следовательно, потенциал нулевого заряда $\mathcal{E}$ отличается от нормального электродного

потенциала $E$ для одного и того же металла только на величину потенциала, обусловленную двойным ионным слоем. Это ясное и определенное положение побуждает отложить на графике, выражающем зависимость потенциала нулевого заряда от работы выхода, значения нормальных электродных потенциалов в том же масштабе (рис. 2), тем более что в ли-

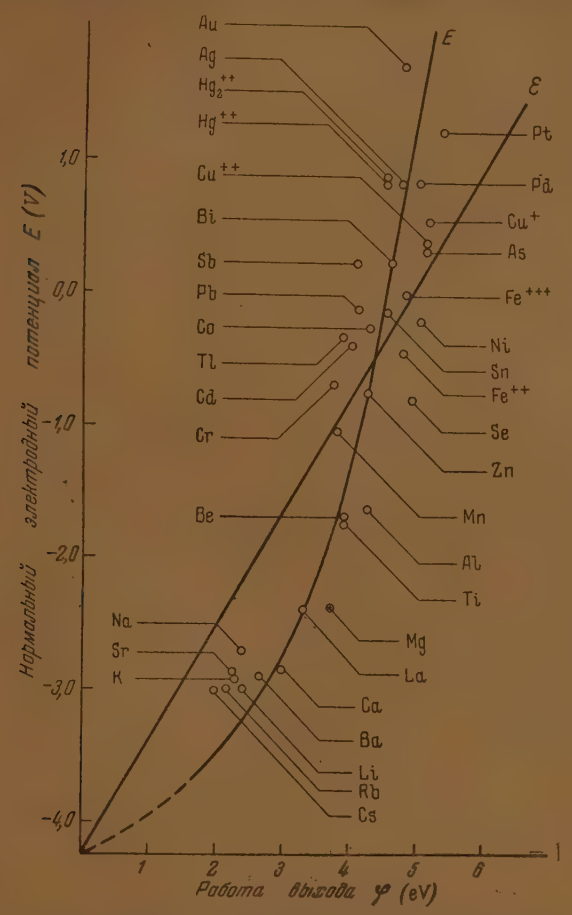



**Рис. 2. Нормальные электродные потенциалы (кривая $E$) и потенциалы нулевого заряда (прямая $\mathcal{E}$) как функции работы выхода. Потенциалы отнесены к нормальному водородному электроду**

тературе неоднократно указывалось на параллелизм между нормальными электродными потенциалами и работой выхода [20], а также и контактной разностью потенциалов [21]. Как видно из графика, точки, соответствующие нормальным электродным потенциалам $E$ в функции работы выхода $\varphi$, ложатся довольно беспорядочно, но можно отметить, что все они расположены вблизи кривой, которая описывается уравнением

$$E = E^0 + Ae^{B\varphi}, \tag{7}$$

где $A$ и $B$ — постоянные, равные 0,204 и 0,67 соответственно, а $E^0$ — константа, характеризующая электрод сравнения, по отношению к которому рассматриваются электродные потенциалы. По отношению

к нормальному водородному электроду величина $E^0$ равна —4,25 V. В рассматриваемых условиях величина $E^0$, равная по величине и по знаку абсолютному нулевому потенциалу нулевых зарядов $\mathcal{E}^0$, представляет абсолютный нулевой электродный потенциал, так как кривая $\mathcal{E} = f(\varphi)$ пересекает ось электродных потенциалов или, иначе говоря, экстраполируется к величине, равной —4,05 V, т. е. к значению, близкому к —4,25 V.

Как видно из рис. 2, зависимость между нормальными электродными потенциалами и работами выхода является весьма несовершенной. Разброс точек на графике (рис. 2) нельзя отнести только за счет неточностей экспериментального определения сравниваемых величин. Подобный разброс, вероятно, имеет принципиальный характер: зависимость этих величин друг от друга можно ожидать лишь в статистической связи, потому что работа выхода есть свойство поверхности металла, а нормальный электродный потенциал — свойство, проявляющееся во взаимодействии поверхности металла с раствором, которое для разных металлов и растворов должно быть различным.

Совокупность двух графиков $\mathcal{E} = f(\varphi)$ и $E = f(\varphi)$, выражающих зависимость нормальных электродных потенциалов и потенциалов нулевого заряда от работы выхода, безусловно интересна в двух отношениях. Во-первых, она дает возможность отчетливо представлять определенный комплекс электрохимических параметров ($E$ и $\mathcal{E}$), от которых так или иначе зависит любой электрохимический процесс, как это уже было показано Л. И. Антроповым [8]. Действительно, все металлы, у которых нормальный электродный потенциал расположен ниже прямой $\mathcal{E} = f(\varphi)$, выражающей зависимость потенциала нулевого заряда от работы выхода, имеют отрицательный заряд, а те металлы, у которых нормальные электродные потенциалы $E$ расположены выше прямой, имеют в нормальных условиях положительный заряд, поэтому на первые будут оказывать большее действие катионы, на вторые — анионы [8]; на те же металлы, у которых электродный потенциал близок к нулевому, будут оказывать определенное влияние молекулярные вещества, особенно при переходе потенциала нулевого заряда [7]. Если электродный потенциал металла лежит немного положительнее потенциала нулевого заряда, в катодных процессах возможна перезарядка поверхности электрода и как следствие возможное изменение механизма электродного процесса в результате замены одних заряженных частиц в приэлектродном слое другими и т. д. Во-вторых, для каждого электрода она дает возможность оценки потенциала, обусловленного двойным ионным слоем, так как

$$E = \mathcal{E} + \psi$$

или

$$E = \mathcal{E}^0 + b\varphi + \psi, \tag{8}$$

где $\psi$ — потенциал, обусловленный двойным ионным слоем, который берется с тем или иным знаком, в зависимости от расположения потенциалов $E$ и $\mathcal{E}$ для одного и того же металла, причем $\psi$ имеет знак плюс, если электродный потенциал более положителен, чем потенциал нулевого заряда, и знак минус, если $E$ отрицательнее $\mathcal{E}$.

Приравнивая правые части уравнений (7) и (8), получаем

$$E^0 + Ae^{B\varphi} = \mathcal{E}^0 + b\varphi + \psi.$$

Поскольку $E^0$ по величине и по знаку равна $\mathcal{E}^0$, то

$$\psi = Ae^{B\varphi} - b\varphi. \tag{9}$$

На рис. 3 приведена кривая зависимости потенциала, обусловленного двойным ионным слоем, от работы выхода, подсчитанной по уравнению

(9), и нанесены точки, соответствующие потенциалу двойного слоя, определенные по разности электродного и нулевого потенциалов. На графике рис. 3 связь между сравниваемыми величинами выявляется как связь статистическая в еще большей степени, чем между нормальным электродным потенциалом и работой выхода.

Для потенциалов нулевого заряда металлов в расплавленном состоянии можно построить аналогичную зависимость от работы выхода, подобную

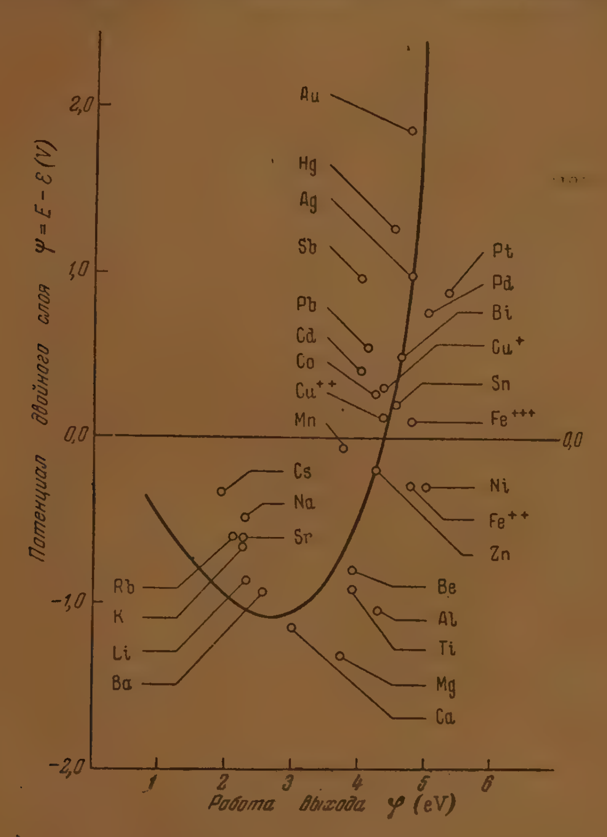



**Рис. 3. Потенциалы двойных ионных слоев как функция работы выхода. Кривая подсчитана по уравнению (9), точки — по разности нормальных и нулевых потенциалов**

той, которая была построена для водных растворов. Для этого нами использовались значения потенциалов нулевого заряда расплавленных металлов, полученные С. В. Карпачевым и А. Г. Стромбергом [5] в расплаве хлоридов калия и лития эвтектического состава по отношению к свинцовому электроду. Значения работ выхода электронов для металлов в твердом состоянии, которые использовались нами, конечно, не могут не вносить некоторых погрешностей в результат, но с этим обстоятельством приходится мириться, так как измерений работ выхода из расплавленных металлов производилось мало и, кроме того, вероятно, изменение работы выхода при переходе от твердого металла к жидкому имеет незначительную величину и не превышает ошибок опыта. При построении графика (рис. 4) нами использовались данные по электродным потенциалам, полученным в расплавах хлоридов соответствующих металлов [12, 13]. В табл. 4 ра-

боты В. А. Плескова [12] значения электродных потенциалов отнесены к калиевому электроду, потенциал которого условно принят равным нулю. В этой же таблице для сравнения даны электродные потенциалы в водных растворах, также по отношению к калиевому электроду. Из этой таблицы мы взяли значение электродного потенциала свинца, равное + 2,36 V по калиевому электроду, и приняли его за электрод сравнения потенциалов нулевого заряда. Сделано это по необходимости, так как электродный потенциал свинца в смеси расплавленных хлоридов калия и

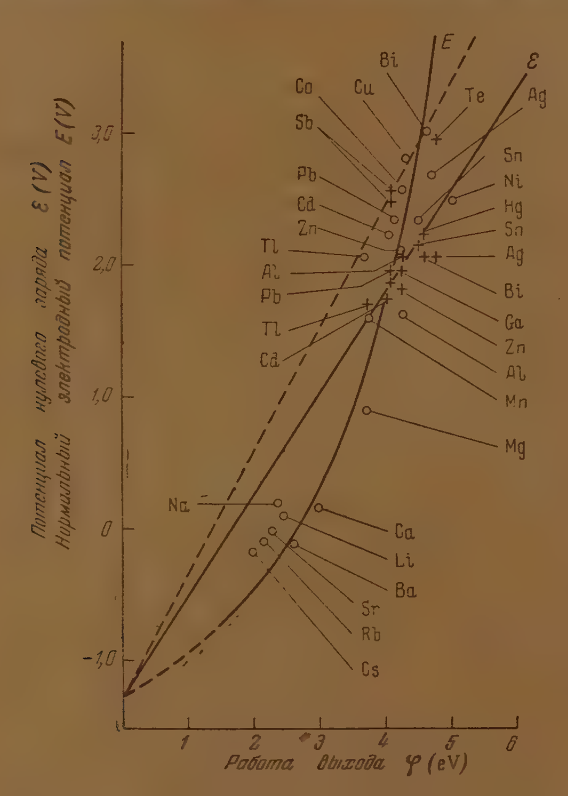



**Рис. 4.** Нормальные электродные потенциалы (кривая $E$) и потенциалы нулевого заряда (прямая $\mathcal{E}$) как функции работы выхода для расплавленных металлов (о — электродные потенциалы, + — потенциалы нулевого заряда). Потенциалы отнесены к калиевому электроду

лития неизвестен, но, думается, что, принимая его равным потенциалу свинца, полученному в расплавленном хлориде свинца, мы не делаем большой ошибки. Во всяком случае, если даже ошибка составляет ±0,2 V, такая точность вполне удовлетворительна для наших целей.

Как следует из графика рис. 4, разброс точек значителен (совершенно выпадают точки для Sb и Te), но все же с еще бо́льшим приближением, чем в случае водных растворов, позволяет провести прямую с коэффициентом $a$, равным —1,3 V по отношению к калиевому электроду, и коэффициентом $b$, равным 0,77, т. е. прямую, описываемую уравнением:

$$\mathcal{E} = -1,3 + 0,77\,\varphi. \tag{10}$$

Сравнение электродных потенциалов щелочных и щелочно-земельных металлов приводит к заключению, что электродные потенциалы этих металлов в водных растворах и в расплавах различаются незначительно: примерно на 0,2 V и менее. Поэтому можно принять потенциал калиевого электрода в расплаве равным нормальному электродному потенциалу калия в водном растворе, который по отношению к нормальному водородному электроду имеет величину —2,922 V [13] или приближенно —2,9 V, что дает возможность определить значение постоянной $a$ в уравнении (10) относительно нормального водородного электрода и написать уравнение (10) в виде:

$$\mathcal{E} = -4{,}2 + 0{,}77\,\varphi. \qquad (11)$$

Таким образом, мы видим, что, хотя постоянная $b$ имеет другое значение, что может быть обусловлено иным строением ориентированных слоев, значения постоянной $a$ совпадают со значением $\mathcal{E}^0$, полученным в водных растворах. Конечно, нужно учитывать, что подобное совпадение является относительным, так как экстраполяция как в том (рис. 1), так и в другом (рис. 4) случае может дать и несколько иные значения постоянных $\mathcal{E}^0$ и $b$ в уравнениях (5), (6) и (11). Однако несомненно, что абсолютный нуль шкалы потенциалов нулевого заряда, как уже указывалось выше, имеет величину около —4,25 V по нормальному водородному электроду и должен иметь, вероятно, одну и ту же величину как для водных растворов, так и для расплавов, поскольку по своему физическому смыслу это — величина идеальная и характеризует потенциал нулевого заряда электрода, у которого работа выхода электрона равна нулю.

Нормальные электродные потенциалы в расплавленных средах (рис. 4) также описываются уравнением (7) с коэффициентами $A = 0{,}242$ и $B = 0{,}63$. Значение постоянной $E^0$ в уравнении (7) для расплавленных сред имеет величину, равную —4,25÷4,2 V по нормальному водородному электроду. Таким образом, на основании изложенного выше можно придти к заключению, что абсолютный нулевой электродный потенциал, лежащий на —4,25 V ниже потенциала нормального водородного электрода, является действительно абсолютным в том смысле, что, повидимому, имеет одну и ту же величину и для водных растворов, и для расплавов и по физическому смыслу является электродным потенциалом идеального электрода, у которого работа выхода электрона равна нулю.

Выражаю глубокую благодарность проф. С. В. Горбачеву за ценные советы и обсуждение настоящей работы.

## Выводы

1. Из сопоставления потенциалов нулевого заряда с работами выхода электронов найдено эмпирическое уравнение

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 + b\varphi,$$

позволяющее вычислять потенциалы нулевого заряда.

2. Показано, что величина постоянной $\mathcal{E}^0$, равная —4,25 V по нормальному водородному электроду, по физическому смыслу является абсолютным нулем потенциалов нулевого заряда.

3. Вычислены значения потенциалов нулевого заряда для ряда металлов, которые сопоставлены с опытными данными. Обсуждены возможные причины отклонений рассчитанных и опытных величин.

4. Показано, что между нормальными электродными потенциалами и работами выхода электронов существует связь, имеющая статистический характер, которая описывается уравнением:

$$E = E^0 + Ae^{B\varphi}.$$

5. Высказано предположение, что величина $E^0$, равная по величине и по знаку абсолютному нулю потенциалов нулевого заряда $\mathscr{E}^0$, является абсолютным нулевым электродным потенциалом, что удовлетворительно согласуется с данными Е. Н. Гапона, П. А. Загорец и Е. А. Каневского.

6. Указано на возможность оценки потенциала, обусловленного двойным ионным слоем, по графику, выражающему зависимость нормальных электродных потенциалов и потенциалов нулевого заряда от работы выхода.

7. Показано, что потенциалы нулевого заряда в расплавах также являются линейной функцией работы выхода и описываются уравнением:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^0 + b\varphi,$$

где $b$ имеет значение 0,77, а $\mathscr{E}^0$ совпадает по величине с $\mathscr{E}^0$, полученной для водных растворов.

8. Нормальные электродные потенциалы в расплавленных средах находятся в статистической связи с работами выхода электронов и описываются уравнением, подобным уравнению для водных растворов, с несколько иными значениями коэффициентов $A$ и $B$.

9. Показано, что как в водных, так и в расплавленных средах; величина абсолютного нулевого электродного потенциала $E^0$ имеет, повидимому, одно и то же значение.

**Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
Москва**

**Поступила
14.II.1953**

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, ОГИЗ, 1947.
2. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Zs. phys. Chem., **136**, 215, 415, 1928; Журн. физ. химии, **5**, 240, 1934.
3. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Zs. phys. Chem., **155**, 29, 1931. М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, **3**, 91, 1932, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **22**, 925, 1948, Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, **24**, 337, 1950.
4. П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Журн. физ. химии, **19**, 1, 1945; **26**, 1847, 1952; ДАН, **68**, 329, 1949.
5. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, **7**, 754, 1936; **18**, 47, 1944; **23**, 953, 1949.
6. Б. В. Эршлер, Усп. химии, **21**, 237, 1952.
7. Т. А. Крюкова, ДАН, **65**, 517, 1949. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, **25**, 1355, 1951. А. Н. Фрумкин и Г. М. Флорианович, ДАН, **80**, 907, 1951.
8. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 1494, 1951.
9. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, **17**, 1, 1943. С. В. Карпачев и М. Смирнов, Журн. физ. химии, 21, 1205, 1947; ДАН, **68**, 337, 1949.
10. А. Н. Фрумкин, Journ. Chem. Phys., **7**, 552, 1939; Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 232, 1945; Усп. химии, **15**, 385, 1946.
11. И. И. Темкин, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 235, 1946.
12. В. А. Плесков, Усп. химии, **16**, 254, 1947.
13. Справочник химика, т. I, стр. 290; т. III, стр. 562—591. Госхимиздат, 1951—1952.
14. Г. Герман и С. Вагенер. Оксидный катод, Гостехиздат, 1949, стр. 118—127.
15. К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИИЛ, 1950, стр. 100.
16. H. B. Michaelson, Journ. appl. Phys., **21**, 536, 1950.
17. Е. Н. Гапон, ДАН, 56, 707, 1947; Журн. физ. химии, **20**, 1209, 1946.
18. П. А. Загорец, Диссертация, МХТИ, 1951.
19. Е. А. Каневский, Журн. физ. химии, **22**, 1397, 1948; **25**, 854, 1951; **26**, 633, 1952.
20. L. Langmuir, Trans. Amer. Electroch. Soc., **29**, 125, 1916.
21. H. H. Uhlig, Journ. appl. Phys., **22**, 1399, 1951.

# ДИСКУССИЯ

## О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ТЕОРИИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

*Н. Н. Семенов*

Цепная теория, одна из основных теорий химической кинетики, начала развиваться в период 1926—1934 гг., когда советскими учеными были открыты новые экспериментальные факты, оказавшиеся в резком противоречии с существовавшими ранее представлениями. На основе этих фактов советские ученые начали создавать цепную теорию химических реакций. Именно под влиянием этих советских работ в период 1928—1934 гг. поднялась широкая волна исследований цепных реакций в различных лабораториях как в Советском Союзе, так и в зарубежных странах.

Таким образом, приоритет в создании теории цепных реакций принадлежит советской науке. Пионерское значение этих советских работ в деле развития химической кинетики общепризнано. Лишь один Н. С. Акулов [1] в статье «За передовое направление в развитии учения о химических превращениях» называет теорию, данную советскими учеными, эклектической, и заявляет, что школа Института химической физики не внесла ничего ценного, не сыграла никакой руководящей роли в развитии теории цепных реакций. Тем самым Н. С. Акулов искажает историческую истину.

В указанной статье Н. С. Акулов утверждает также, что будто бы и после 1934 г. развитие цепной теории попытались возглавить иностранные ученые. Это неверно и также незаслуженно умаляет приоритет советской науки. Руководящая роль в области учения о цепных реакциях и после 1934 г. и по сей день в основном сохраняется за советской наукой, в результате работ советских ученых разных школ (В. Н. Кондратьев, А. А. Ковальский, С. С. Медведев, К. И. Иванов, А. В. Фрост, М. В. Поляков и многие другие).

Обо всех этих успехах советской науки, обо всех советских ученых, которым мы этими успехами обязаны, Н. С. Акулов не говорит ни слова в своей книге [2] и дискуссионной статье [1]. Всех их он полностью игнорирует и считает, что лишь ему принадлежит честь поддержания престижа советской науки в области цепных реакций (см. [1[, стр. 1044, 1051 и [2] стр. 18, 19). Это не соответствует действительности. Самого Н. С. Акулова нельзя причислить к тем многочисленным советским ученым, которые с успехом развивают сейчас цепную теорию. Его работы носят чисто математический характер обработки существовавших ранее в цепной теории понятий и идей. В них игнорируется современное химическое содержание цепной теории, возрождаются неправильные, устаревшие представления Христиансена и Крамерса. Выдвинутая Акуловым теория автогенезиса является глубоко ошибочной.

Как всякая новая обширная теория, цепная теория имела своих предшественников, в основном русских ученых, занимавшихся в конце прошлого и самом начале этого века каталитическими и сопряженными реакциями и развивавших представления о сложности химических процессов, влиянии среды на протекание процесса, о роли промежуточных веществ в химических процессах (А. И. Ходнев, Н. А. Меншуткин, Г. Г. Густавсон, А. Н. Бах, Н. А. Шилов и др.). Работы этих ученых сыграли существеннейшую роль в общем развитии химической кинетики.

В особенности это следует отнести к работам А. Н. Баха [3] (1897) и Н. А. Шилова [4] (1905).

Это химическое направление кинетики, фиксирующее внимание на сложности химических процессов, характерно для русской науки на протяжении последних 100 лет. Цепная теория является дальнейшим этапом этого передового направления отечественной науки в том смысле, что она базируется и развивает далее представления о сложности химического процесса, о глубоких изменениях, претерпеваемых молекулой в ходе развития реакции.

В своей дискуссионной статье Н. С. Акулов [1] обвиняет меня в том, что я замалчивал и продолжаю замалчивать работу Н. А. Шилова (1905).

Действительно, в моей книге [5] 1934 г. отсутствует анализ развития русской химической кинетики, что является большим недостатком этой моей книги. В частности, нет там упоминания о работе Н. А. Шилова [4] (1905), которая мне тогда была неизвестна. Неверно, однако, что за последние 5—7 лет я замалчиваю значение работ А. Н. Баха и Н. А. Шилова. Наоборот, в печати и в докладах я подчеркивал важность их работ, сыгравших значительную роль в общем развитии химической кинетики (см., например, статью в Успехах химии [6], доклад на общем собрании Академии наук СССР [7] и доклад на юбилейном собрании Академии наук СССР 1947 г. [8]).

Акулов пропагандирует в своей статье существенно иную точку зрения. Он утверждает, вопреки действительности, что Н. А. Шилов в 1905 г. открыл разветвленные и неразветвленные цепные реакции и дал их полную теорию. По Акулову последующие советские авторы (кроме самого Акулова) якобы не внесли в цепную теорию ничего существенно нового. Нельзя, однако, смешивать теорию цепных реакций и представления о цепных реакциях с теорией сопряженного окисления и представлениями Баха — Шилова о сопряженных реакциях. Это разные представления, разные теории.

Н. А. Шилов вообще не мог открыть цепные реакции, так как и до сих пор не установлено, что изучавшиеся им реакции в водных растворах относятся к цепным. Наоборот, есть основания утверждать, что реакции эти идут по ионному механизму и не сопровождаются развитием цепей. В 1905 г. Н. А. Шилов, конечно, не мог создать цепную теорию, да еще полную цепную теорию. Для этого в то время не было нужных фактов и представлений. Всякий, кто прочтет книгу Н. А. Шилова, может легко убедиться в сказанном. Поэтому А. Н. Бах и Н. А. Шилов, сыгравшие значительную роль в общем развитии химической кинетики и тем способствовавшие возникновению цепной теории, не являются, равно как и Д. В. Алексеев [9], авторами цепной теории, ими не были открыты цепные реакции.

Н. С. Акулов считает, что отрицание его утверждения о том, что Н. А. Шилов открыл цепные реакции и создал их полную теорию означает передачу приоритета в этом вопросе в руки иностранных ученых. Это утверждение также совершенно неверно и связано с тем, что Акулов с давних пор явно переоценивал значение работы Христиансена и Крамерса [10] (1923). На самом же деле работа Христиансена и Крамерса (1923), основанная на неверных представлениях и приведшая к неправильным с точки зрения теории и опыта результатам, не сыграла никакой положительной роли в возникновении и развитии цепной теории. Эта работа отражает противоположную нашей отечественной науке тенденцию, рассматривая химический процесс с чисто физической точки зрения, игнорируя специфику химического превращения.

Представление о чисто энергетических цепях Христиансена и Крамерса теоретически неверно. Опыт также показал, что это представление не соответствует действительности. Это неправильное представление практически исчезло из науки уже в 30-х годах. Попытки возрождения этого представления Христиансена и Крамерса в работах Акулова наносят вред науке о цепных реакциях. На словах критикуя Христиансена и Крамерса за второстепенные недочеты их «теории», Акулов фактически пропагандирует основную их порочную идею, широко применяя ее в своих книге [2] и статьях [11].

Цепная теория была создана, разумеется, многими учеными, и она продолжает развиваться и по сие время. Однако решающими моментами в создании цепной теории явились: 1) работы коллектива советских ученых в Ленинграде в период 1926—1934 гг. [12—59], приведшие к открытию разветвленных цепных реакций и показавшие широкую распространенность разветвленных и неразветвленных цепных реакций в химии, и 2) появление в 1934 г. книги «Цепные реакции» [5], где была дана общая теория разветвленных и неразветвленных цепных реакций и было показано, что цепной механизм характерен для большинства газовых реакций и для многих реакций в жидкой фазе. Именно поэтому мы можем говорить о приоритете советской науки в создании цепной теории.

Цепная теория отнюдь не была завершена этими работами советских ученых (в период 1926—1934 гг.). В этих работах, конечно, было еще много незаконченного, много недостаточно ясного. Главный недочет их заключался в недостаточной химической конкретности, в отсутствии связи между цепной теорией и теорией химического строения А. М. Бутлерова.

Дальнейшее (после 1934 г.) развитие цепной теории пошло именно по линии устранения этих недостатков. Этот новый период развития цепной теории характеризуется стремлением глубоко проникнуть в химический механизм разных типов цепных реакций, стремлением связать закономерности цепных реакций с закономерностями органической и неорганической химии. Этот новый период развития цепной теории, несмотря на большие успехи, еще не закончен. Цель этого периода — установление связи цепной теории с теорией реакционноспособности в органической химии, т. е. в создании конкретной теории химического процесса. В этом дальнейшем развитии цепной теории деятельное и во многих вопросах руководящее участие принимают, различные советские ученые.

Приоритет нашей отечественной науки в деле создания учения о цепных реакциях стоит прочно. Традиционное химическое направление кинетики, фиксирующее внимание на сложности химического процесса, было создано русскими учеными прошлого и начала этого века, и таким образом русские ученые были предшественниками цепной теории.

Советские ученые в 20-х и 30-х годах открыли и изучили основные явления, характерные для цепных реакций, и создали теорию цепных реакций, как общее учение о большом классе химических превращений. В современном развитии учения о цепных реакциях советские ученые разных школ в основных вопросах занимают ведущее положение.

Все эти вопросы истории развития цепной теории подробно рассмотрены мною в статье «О цепных реакциях в химии», напечатанной в майском номере журнала «Успехи химии» [60]. К этой статье я и отсылаю читателей для более подробного ознакомления с указанными вопросами.

* * *

Основное содержание дискуссионной статьи Н. С. Акулова [1] заключается в том, что он пытается убедить читателя, будто существуют два принципиально различных направления в цепных реакциях. Одно, старое, направление Семенова, которое Акулов в этой статье дискредитирует как направление, якобы имеющее малое значение и содержащее принципиальные ошибки, и другое «передовое» направление, развиваемое Н. С. Акуловым.

Для читателя чрезвычайно важно выяснить, существуют ли на самом деле два различных течения в этой области науки, и имеет ли здесь место в действительности принципиальная борьба мнений вокруг основных вопросов теории цепных реакций. Прежде всего следует внести полную ясность в вопрос о том, существует ли вообще какое-то особое направление в теории цепных реакций, возглавляемое Н. С. Акуловым.

Судя по его книге 1940 г. [61], такое направление существовало и заключалось оно в том, что взамен цепной теории Н. С. Акулов предложил новую «теорию автогенезиса». Эта неправильная концепция в своем первоначальном виде предлагала отказаться от применения молекулярных моделей в химической кинетике и перейти к постулатам, выдвигаемым на основе «смелой научной интуиции». По этому принципу было составлено в качестве универсального постулата простого вида уравнение, к которому Акулов предлагал свести все многообразие протекания химических реакций, что, конечно, совершенно невозможно. Уравнение это содержит время в явном виде и, как нетрудно показать, противоречит основным принципам материалистического мировоззрения. Отсюда следует, что оно принципиально не может быть выведено ни из каких материалистических атомно-молекулярных предпосылок.

Немудрено, что вскоре выяснилась несостоятельность этой «теории». Даже сам Н. С. Акулов перестал ею пользоваться в своих статьях. Однако в последнее время он вновь начал пропагандировать свою «теорию автогенезиса». В книге 1951 г. Н. С. Акулов [2] уделяет ей 20 страниц. Правда, во всей остальной части книги Н. С. Акулов этой своей «теорией» не пользуется, как бы забывая о ней, и стоит на позициях обычной цепной теории. Но вот в дискуссионной статье [1] он опять пропагандирует свою «теорию» автогенезиса и пытается выдать эту идеологически неправильную «теорию» за передовое направление химической кинетики. От такого «передового» направления ничего кроме вреда советской науке ждать нельзя.

Таким образом, в вопросе о «теории автогенезиса» действительно есть две принципиально различные точки зрения. Одной придерживается Н. С. Акулов и пять — шесть его последователей, а другую разделяют, как я думаю, почти все советские ученые, занимающиеся химической кинетикой и теорией горения. Так обстоит дело с единственной попыткой Н. С. Акулова создать собственное оригинальное направление в химической кинетике.

Однако большинство работ Н. С. Акулова за последние 6—7 лет не имеет отношения к «автогенезису». В этих своих работах он как бы забывает об этой «теории» и занимается математической обработкой обычной цепной теории. Спрашивается, создает ли Акулов какую-то новую, отличную от старой, цепную теорию? Нет, никакой новой цепной теории Н. С. Акулов не создает, он не внес никаких новых понятий в эту область знания. Он пользуется только теми понятиями, которые ранее существовали в цепной теории. В своих работах он стремится внести лишь некоторые небольшие уточнения в существовавшую ранее математическую теорию разветвленных цепных реакций или развивает далее эту теорию применительно к отдельным вопросам теории горения, проводя свои расчеты на основе старых наших работ 30-х годов. К сожалению, и в этой части работы Н. С. Акулова носят сугубо формальный характер и приводят часто к ошибочным выводам. Н. С. Акулов не только не создал новой цепной теории, не только не внес каких-либо новых понятий в существующую цепную теорию, но даже в области дальнейшей математической разработки существующих физических понятий цепной теории он внес больше ошибок, чем конкретных уточнений.

Необходимо особенно подчеркнуть, что Н. С. Акулов вообще не занимается основными вопросами современной цепной теории, игнорирует наиболее злободневные вопросы связи цепной теории с химией. Таким образом, никакой цепной теории Н. С. Акулова нет, никаких двух, противоположных, борющихся между собой цепных теорий не существует. Дискуссионная статья Н. С. Акулова поэтому не носит принципиального характера, она рассчитана на то, чтобы неверной искусственной критикой нашей школы создать у читателя неправильное впечатление, будто действительно существует какая-то новая цепная теория Акулова.

Я принужден в дальнейшем в этой статье более подробно остановиться на всех этих, имеющих, к сожалению, малое принципиальное значение, вопросах, а также дать ответ на те многочисленные критические замечания в адрес моих работ, которые сделаны Н. С. Акуловым в разбираемой его дискуссионной статье.

### О «теории» автогенезиса

В 1940 г. Н. С. Акулов [61] начал развивать свою так называемую «теорию автогенезиса», которую он рассматривал как начало «создания принципиально нового учения о химических превращениях» (стр. 12).

Эта теория приводит к двум «универсальным» уравнениям химической кинетики довольно простого вида, которые по Н. С. Акулову, должны были описывать любые химические превращения. Первое из них имеет вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(\alpha + \frac{d\alpha}{dt}t\right)(1-\alpha), \tag{1}$$

$\alpha$ обозначает долю прореагировавшего исходного вещества. Н. С. Акулов дает следующее решение уравнения (1):

При $t < \tau$ $\quad \alpha = 0$ и $\frac{d\alpha}{dt} = 0.$

При $t = \tau$ $\quad \alpha = 0, \frac{d\alpha}{dt} = \frac{2}{\tau}$

(скорость скачком достигает конечного значения при $t = \tau$).

При $t > \tau$

$$\frac{t}{\tau} = -\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha}, \quad \text{откуда} \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha(1-\alpha)}{\tau - t(1-\alpha)}.$$

Здесь $\tau$ — некоторое характерное для каждой реакции время.

Если в начальный момент $t = 0$, $\alpha$ не равно нулю, но имеет некоторое значение $\alpha_0$, то решение основного уравнения будет иметь вид:

$$\frac{t}{\tau} = \frac{-\ln(1-\alpha)+\ln(1-\alpha_0)}{\alpha}. \tag{2}$$

Н. С. Акулов приводит также другое основное уравнение, являющееся обобщением (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(\alpha + \frac{d\alpha}{dt}t + c\right)(1-\alpha), \tag{3}$$

где $c$ — константа, различная для разных реакций.

Решение этого уравнения при условии $\alpha = 0$ при $t = 0$ будет

$$\frac{t}{\tau} = -\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha + c\tau}, \tag{4}$$

а при $\alpha_{(t=0)} = \alpha_0$

$$\frac{t}{\tau} = \frac{-\ln(1-\alpha)+\ln(1-\alpha_0)}{\alpha + c\tau}.$$

Проанализируем уравнения (1) и (3).

Случай $\alpha = 0$ при $t = 0$. Этот случай характерен тем, что система в течение времени от $t = 0$ до $t = \tau$ не претерпевает никаких изменений ($\alpha = 0$). Этот период, когда реакция не идет, Акулов назвал периодом ложного равновесия. При $t = \tau$ скорость вдруг скачком меняется от нуля до конечного и к тому же максимального значения и далее постепенно падает. Такого рода поведение химической да и вообще любой системы, конечно, невозможно.

Если в состоянии макроскопической системы происходит некий качественный скачок, то скачок этот всегда является следствием постепенного накопления неких пусть малых, но вполне определенных количественных изменений, происходящих в системе в период, предшествующий скачку. Это положение есть прямое следствие диалектического материализма. Скачок не может произойти, если в предшествующий скачку период времени в системе нет никаких количественных изменений или если эти изменения сколь угодно малы, будучи в пределе равны нулю.

В случае, когда $\alpha_0 > 0$, реакция согласно уравнению (2), идет с самого начала с измеримой постепенно возрастающей, а затем спадающей скоростью.

Однако нетрудно показать, что и в этом случае «теория» Н. С. Акулова приводит к противоречию с материалистическим мировоззрением, поскольку при разных начальных условиях (разные $\alpha_0$) идентичные системы (с одинаковым $\alpha$), как оказы-

вается, будут реагировать с разной скоростью*. Такой же результат мы получаем и при решении уравнения (3). Этот результат явно указывает на неправильность исходных уравнений Н. С. Акулова, ибо основным положением материалистической науки о природе является то проверенное всем опытом человечества положение, что если мы будем брать одни и те же вещества и ставить их в совершенно одинаковые условия, то и процессы в этих идентичных физико-химических системах пойдут всегда совершенно одинаковым путем. Детальный разбор недостатков теории автогенезиса дан мною в статье, напечатанной в майском номере журнала «Успехи химии» [60]. Поэтому я не буду здесь приводить доказательств полной несостоятельности этой «теории».

На основании подробного ознакомления с теорией автогенезиса я принужден констатировать, что теория автогенезиса является лженаучной теорией. Советская наука должна от нее избавиться. Формулы автогенезиса в лучшем случае могут применяться для некоторых отдельных случаев кинетики, как чисто эмпирические формулы с двумя произвольно подобранными константами, не имеющими никакого физического смысла.

Нельзя, однако, оставить без внимания те приемы, при помощи которых Н. С. Акулов пропагандирует эту неправильную «теорию».

Как мы видели, критика «теории» Н. С. Акулова как теории идеологически порочной, в частности, базируется на том факте, что уравнение (1) автогенезиса предусматривает возможность возникновения скачка скорости реакции от нуля до конечной величины при отсутствии определяемых предварительных изменений системы только в результате действия времени, как такового.

Поэтому Акулову приходится либо признать, что его теория действительно приводит к такой нелепости, либо сделать вид, что он никогда не говорил и не предполагал, что в периоде $t \leqslant \tau$ в системе не происходят изменения. Н. С. Акулов встал на этот второй путь. Вот что он пишет в своей дискуссионной статье 1952 г. [1]:

«Семенов и его сотрудники... сосредотачивают внимание на отдельных мелких недостатках или тех или иных (сравнительно редких) случаях технического недосмотра. Так, например, во введении к моей монографии 1940 г. я говорю, что может быть случай, когда «реагенты приведены в соприкосновение и реакция возможна, однако в течение определенного времени не идет, и затем вдруг наступает спонтанно». Здесь нужно было сказать «практически не идет». Можно указать и еще одну фразу, где в моей (Акулова) книге пропущено слово «в пределе». То, что эти пропуски случайны и не отражают моих (Акулова) научных позиций, видно каждому непредубежденному читателю, ибо я (Акулов) ясно указываю (стр. 22) следующее: «Наши формулы показывают, что в действительности в периоде индукции идет непрерывное накопление новых веществ».

Не в двух местах книги, а в четырех, и вовсе не по недосмотру Н. С. Акулов пишет о том, что в периоде, предшествующем скачку (в периоде, который Н. С. Акулов знаменательно назвал «периодом ложного равновесия»), реакция не идет вовсе. Приведем четыре соответствующие цитаты [61]:

1) «Мы получаем новый закон динамики химических реакций, замечательной особенностью которого является то, что он действительно в согласии с опытом объясняет возможность неустойчивого равновесия вещества и последующего химического его превращения, когда скорость процесса меняется внезапно, т. е. «скачком» от нуля до конечной величины» (стр. 11).

2) «Когда реагенты приведены в соприкосновение и реакция возможна, однако в течение определенного времени не идет, а затем вдруг наступает спонтанно» (стр. 10).

3) «Наличие периода ложного равновесия в ходе химических реакций сближает в известном смысле химические превращения материи с радиоактивными ее превращениями. И те, и другие наступают внезапно, «спонтанно» (стр. 10).

4) «В начальный момент, когда реагенты приведены в соприкосновение, количество продуктов $\alpha = 0$. Тогда и *скорость* реакции *равна нулю*, т. е. реакция не идет. Мы получаем, таким образом, неустойчивое или ложное равновесие системы. *Это условие не будет нарушаться и с течением времени, однако лишь до тех пор, пока $t$ не достигнет момента, равного $\tau$*. В этот критический момент... скорость реакции $\frac{d\alpha}{dt}$ скачком получает конечные значения» (стр. 19).

На стр. 21 Н. С. Акулов [61] пишет: «от момента, когда вещество приведено в состояние, в котором возможно его химическое превращение, до критического момента скачка, скорость реакции может быть в пределе равной нулю». Эта слегка измененная формулировка не меняет дела, ибо, если сказать «может быть в пределе равной нулю», то это и означает, что Н. С. Акулов предполагает возможной сколь угодно малую, сколь угодно близкую к нулю скорость в «периоде ложного равновесия». Таким обра-

* См., например, рис. 16 на стр. 73 книги Н. С. Акулова [61]. Система кривых отвечает разным $\alpha_0$. На каждой кривой мы можем выбрать точку, где $\alpha$ имеет какое-либо определенное значение, например, $\alpha_1$. Все такие системы идентичны, между тем скорость реакции $\frac{d\alpha}{dt}$ в точках $\alpha = \alpha_1$ будет для каждой кривой разная.

зом, утверждение Н. С. Акулова, что его истинная позиция не такова и что она ясна всякому непредубежденному читателю,— неправильно и указывает на неискренность самого Н. С. Акулова. В действительности же выпадает из всей первой части книги Н. С. Акулова лишь приведенная им цитата со стр. 21. Посмотрим, действительно ли (как утверждает Н. С. Акулов в этой цитате) его формулы показывают, что в «периоде индукции идет непрерывное накопление новых веществ». Формулы эти приведены выше. Из них следует что при $t < \tau$, $\alpha = 0$, но если $\alpha = 0$, значит, никаких новых веществ не образуется, ибо эти новые вещества не могут самопроизвольно зародиться, а могут получиться лишь из исходных веществ, иначе мы вступили бы в противоречие с законом сохранения материи *. Значит, именно эта цитата, приписывающая формулам Акулова то, что в них не содержится, случайна, неправильна и не отражает позиции Н. С. Акулова. Отметим, что Н. С. Акулов оборвал цитату, не закончив полной фразы. На стр. 22 фраза эта кончается так: «новых веществ в столь незначительном количестве, что в пределе оно равно нулю». Так вот в чем дело. Значит на стр. 22 фраза заканчивается утверждением, что никаких качественно новых веществ не образуется, что, конечно, и отвечает формулам Н. С. Акулова. Конец фразы отрицает ее начало.

Итак, совершенно ясно, что Н. С. Акулов в своей теории автогенезиса полностью стоял на точке зрения, что в периоде индукции $t < \tau$ не идет никаких процессов и что в момент $t = \tau$ скорость скачком приобретает конечное значение, в противоположность тому, что он пишет в дискуссионной статье 1952 г. [1].

Н. С. Акулов [1] применяет недопустимые приемы опорачивания нашей правильной критики его теории автогенезиса при обсуждении им вопроса о ложных равновесиях и периоде индукции.

Как известно, под истинным термодинамическим равновесием понимается такое состояние, когда скорости прямой и обратной реакции равны. Под ложным равновесием в применении к химии в конце прошлого столетия разумелось такое состояние реакционной системы, когда реакция вовсе не идет, хотя система находится вдали от термодинамического равновесия. Ложным равновесием особенно занимался Дюгем, причем им было проделано много опытов, подтверждающих, по его мнению, наличие ложного равновесия в ряде реакций. Впоследствии Боденштейн показал, что опыты Дюгема были ошибочны, а значит, не было основания говорить о ложном равновесии**. Это не означает, однако, что в природе не существуют термодинамически неравновесные системы, не обнаруживающие тенденции к изменениям. Например, экстраполируя к температуре — 70° С найденную для высоких температур закономерность образования этана из этилена и водорода [62], мы убеждаемся, что при атмосферном давлении в 1 см³ смеси (что составляет $\sim 10^{19}$ пар молекул $C_2H_4$ и $H_2$ в 1 см³) одна молекула этана может образоваться в среднем спустя время, измеряемое тысячей миллиардов лет. Но это и означает, что никаких следов реакции смеси $H_2 + C_2H_4$ не будет обнаружено в течение веков.

Подобный же результат получается для смеси $H_2 + O_2$ при комнатной температуре, если положить энергию активации для прямой реакции $H_2 + O_2 = H_2O_2$ порядка 60 ккал, что вряд ли завышено ***.

---

* Впрочем Акулов не смущается противоречием его теории закону сохранения материи. Так, на рис. 5 его книги 1940 г. приведен случай, когда при $t = \tau$, $\alpha = 0$, $(1 - \alpha) = 1$, а количество промежуточных продуктов $\varepsilon$ скачком достигает большого значения. Ясно, что промежуточные продукты могут образоваться только из исходных веществ. Насколько увеличится $\varepsilon$, настолько увеличится доля исчезнувшего исходного вещества $\alpha$. Между тем на рис. 5, а также в соответствующих формулах, принимается, что при $\alpha = 0$ и $1 - \alpha = 1$, $\varepsilon$ приобретает конечное значение, что противоречит закону сохранения материи.

** Дюгем полагал, что при изменении температуры или концентрации (а не времени) скорость реакции в области ложного равновесия остается точно равной нулю. Акулов обвиняет меня в том, что я якобы придерживаюсь этой неверной точки зрения Дюгема. Это не так. В моей теории пределов( которой я пользуюсь и в моей книге, критикуемой Акуловым) я полагаю, что при температуре ниже критической скорость реакции равна $w = \frac{n_0}{1 - \alpha}$ (стр. 907), где $\alpha$ при $T < T_к$ меньше 1. При очень малом $n_0$ и скорость реакции ничтожно мала, «практически равна 0». Таким образом я утверждаю, что скорость здесь имеет хотя и малое, но вполне определенное значение. $\alpha$ является функцией температуры. При $T > T_к$, $\alpha$ делается больше 1 (переход через предел). При этом скорость реакции делается весьма большой («поднимается до очень больших величин»). При любой температуре $T > T_к$ скорость растет во времени до больших величин, как это видно из формул, приведенных на стр. 88 моей книги [5].

Моя теория пределов не имеет ничего общего со взглядами Дюгема на ложные равновесия. Она является всеми признанной материалистической теорией, признанной, в частности, и самим Н. С. Акуловым, как это видно из других его работ. Почему эту теорию он считает «пропагандой махизма» остается на совести Н. С. Акулова.

*** Конечно, подобный результат может получиться лишь для истинной гомогенной реакции при наличии совершенно некатализирующих реакцию стенок.

Поэтому мне совершенно непонятно, почему Н. С. Акулов [1] считает (см. стр. 1047), что этот приведенный в моей книге пример отсутствия реакции в смеси $H_2 + O_2$ при комнатной температуре следует рассматривать как идеалистическую ошибку и как пропаганду «махистских теорий».

Само собой разумеется, что если в системе в данное время не идет никакого химического процесса, то без изменения условий он никогда и не начнется, сколь долго система ни находилась бы в данном состоянии. Никто никогда не предполагал, что по истечении некоторого промежутка времени система, ранее не обнаруживавшая никакой реакции, вдруг начнет реагировать без всяких изменений внешних условий, только за счет течения времени как такового. Даже идеалист, по своему физическому мировоззрению, Дюгем никогда не предполагал, что его ложное равновесие может без изменения температуры или концентрации исходных веществ вдруг закончить существование и смениться периодом реакции.

Как мы видели из приведенных цитат и формул Н. С. Акулова, именно он ввел представление о том, что ложное равновесие, где не идут никакие химические процессы, вдруг в некий момент $t = \tau$ сменяется состоянием реакции. Именно Н. С. Акулов ввел понятие «периода ложного равновесия», понимая под этим тот период от $t = 0$ до $t = \tau$, когда, по его мнению, в системе нет никаких изменений, когда она находится в ложном равновесии, беспричинно сменяющемся в момент $t = \tau$ периодом реакции. Этот «период ложного равновесия» Н. С. Акулов отождествляет с периодом индукции, наблюдаемым на опыте для тех типов реакций, где имеет место автоускорение (автокаталитические реакции, цепные разветвленные реакции выше предела).

Н. С. Акулову и никому другому принадлежит бесспорный приоритет как в выдвижении указанного представления, так и в введении термина «период ложного равновесия», ранее никогда не встречавшегося в научной литературе. Поэтому он, и только он, несет ответственность за эти лженаучные понятия.

Посмотрим теперь, как я трактую вопрос о периоде индукции в моей книге «Цепные реакции» [5]. На стр. 88 я даю формулы (97) хода скорости реакции со временем для разветвленных цепных реакций выше предела

$$w = \frac{n_0}{\delta - \beta}\left(e^{\left(\frac{\delta-\beta}{\Delta\tau}\right)t} - 1\right).$$

Мы видим, что никаких спонтанных скачков эта формула не дает. По подобному же экспоненциальному закону растет и доля прореагировавшего вещества $\alpha = \int_0^t w dt$. Из этих формул следует, что $w$ и $\alpha = \int_0^t w dt$ с самого начала ($t = 0$) растут по единому закону с течением времени. Только благодаря малой чувствительности приборов, мы замечаем реакцию лишь спустя некоторое время $\tau$, когда $w$ и $\alpha = \int_0^t w dt$ вырастут до измеряемых нашими приборами величин. Таким образом, период индукции $\tau$, с нашей точки зрения, есть понятие условное, зависящее от чувствительности применяемых приборов. Это я подчеркиваю во многих местах моей книги. Например, на стр. 380 я пишу: «на самом деле реакция идет с самого начала по закону $\Delta p = Ne^{\varphi t}$, но только при малых значениях $t$, $w$ столь мало, что обычным методом измерения невозможно констатировать реакцию. Период индукции определяется попросту чувствительностью приборов».

Таково действительное положение с высказываниями Дюгема, Н. С. Акулова и моими.

Посмотрим теперь, как все это дело изображает Н. С. Акулов. В главе 3 части I книги «Теория цепных процессов» Н. С. Акулов [2] пишет: «Такой период в развитии реакции был назван Дюгемом периодом ложного равновесия. Вслед за периодом ложного равновесия в ходе реакции происходит столь быстрое увеличение скорости, что имеет смысл говорить о скачке скорости» (стр. 69). «В дальнейшем возникли две принципиально различные точки зрения на природу указанного явления ложного равновесия. Первая из них, выдвинутая в свое время Дюгемом, особенно ясно выражена в книге Семенова. Согласно этой точке зрения в периоде ложного равновесия, предшествующем резкому увеличению скорости реакции, нет никаких следов реакции». «В 1940 г. была выдвинута (читай Акуловым) иная точка зрения на природу явлений ложного равновесия. Согласно этой точке зрения в периоде ложного равновесия протекают крайне медленно и практически почти незаметно процессы подготовки, которые к определенному моменту времени при определенных усло-

виях вызывают скачок скорости» и далее: «Заметим, что эта развитая нами в 1940 г. точка зрения находится в полном соответствии с основными положениями диалектического материализма». «Таким образом, в настоящее время имеются два принципиально различных направления в учении о химических превращениях. Первое дюгемовское направление, отвергающее закон причинности, а также принцип закономерной подготовки к скачку, второе (очевидно, акуловское) — согласующееся с основными взглядами диалектического материализма на процессы развития» (стр. 72).

Мы видим, что придуманный Н. С. Акуловым период ложного равновесия он приписал Дюгему. Свою теорию отсутствия реакции в периоде индукции он приписал мне, а мою точку зрения на период индукции как на время постепенного, хотя и незаметного при обычных методах анализа нарастания скорости реакции, Акулов приписал себе.

Он приписывает мне пропаганду махизма, критикуя под моим именем свою теорию.

То же самое, но в несколько более запутанном виде, говорится и в дискуссионной статье [1] в той ее части, которая названа «Пропаганда махистских теорий в области учения о химическом превращении и о борьбе с этими теориями». Здесь опять утверждается, что, «следуя Дюгему, Семенов полностью отрицает существование процессов подготовки к скачку, т. е. закона диалектического развития». «Семенов не подвергал критике утверждение Дюгема о том, что в периоде ложного равновесия ничего не происходит».

Таким образом и здесь Н. С. Акулов приписывает свои взгляды Н. Н. Семенову, а введенное Н. С. Акуловым понятие периода ложного равновесия — Дюгему. При помощи таких недопустимых приемов Н. С. Акулов строит против нас обвинение в «пропаганде махистских теорий».

Свою же теорию автогенезиса Н. С. Акулов представляет читателю как борьбу с махистскими теориями, тогда как на самом деле именно эта теория создала идеалистическое представление о периоде ложного равновесия. Н. С. Акулов не может не видеть научной порочности своей теории. Поэтому дальнейшая защита им этой теории не носит принципиального характера. Тем более недопустимой является попытка Н. С. Акулова пропагандировать свою теорию автогенезиса как «передовое направление в развитии науки о химических превращениях» [1]. Совершенно недопустимым и вредным являются в статье Н. С. Акулова его попытки опереться на авторитет диалектического материализма, в то время как на самом деле «теория» Н. С. Акулова полностью противоречит диалектическому материализму.

Я должен признать определенную долю вины и за собой лично, так как за 12 лет я не написал ни одной статьи, разоблачающей «теорию автогенезиса», как теорию антинаучную и идеологически вредную. В течение этих 12 лет я ограничивался лишь многократными устными выступлениями на дискуссиях, где я подвергал критике «теорию» Н. С. Акулова. Я наивно полагал, что, разъясняя Н. С. Акулову ошибки, можно добиться признания им своих заблуждений.

Итак мы видим, что в своей единственной оригинальной попытке внести существенно новое в развитие цепной теории Н. С. Акулов не только не способствовал развитию этой важной области, но, наоборот, нанес ей существенный вред.

## Ответ на некоторые конкретные критические замечания Акулова

Н. С. Акулов [1] утверждает, что «в воззрениях Семенова и его сотрудников начали вскрываться серьезные пробелы и ошибки» и что эти ошибки «не приходится рассматривать как случайные или как устранимые в рамках этой теории». Какие же конкретные примеры приводит Н. С. Акулов для подтверждения своего суждения. Таких примеров четыре, и мы их подробно рассмотрим ниже. Н. С. Акулов старается создать впечатление, что каждая из этих ошибок якобы вносит идеализм в науку.

Н. С. Акулов [1] выдумывает какой-то неизвестный до сих пор «идеализм Христиансена» (стр. 1048) и упрекает меня, что я этот идеализм разделяю.

По Н. С. Акулову из формулы

$$w = \frac{n_0}{1-\alpha} = \frac{n_0}{\beta - \delta},$$

пригодной лишь для $\beta > \delta$, я делаю заключение, что при $\beta = \delta$ скорость реакции оказывается равной бесконечности, что якобы и доказывает мою пропаганду идеализма.

Вопросу теории развития разветвленной цепной реакции во времени я посвящаю 6 и 7 главы 3 (стр. 87—110 моей книги [5]), где даны математические выражения для скорости реакции в виде двух формул:

$$w = \frac{n_0}{\delta - \beta}\left(e^{\left(\frac{\delta-\beta}{\Delta\tau}\right)t} - 1\right) \text{ при } \delta > \beta; \qquad (5)$$

$$w = \frac{n_0}{\beta - \delta}\left(1 - e^{-\left(\frac{\beta-\delta}{\Delta\tau}\right)t}\right) \text{ при } \beta > \delta. \quad (6)$$

Формула (5) относится к развитию реакции выше предела, а формула (6) — ниже предела, так как предел определяется условием $\delta = \beta$. Во втором (при $\beta > \delta$) случае скорость быстро достигает постоянного значения $w = \frac{n_0}{\beta - \delta}$. «В первом случае», как я пишу на стр. 88 моей книги, «скорость реакции постепенно возрастает до бесконечности». Это отнюдь не означает, что эта бесконечная скорость действительно реализуется, ибо я тут же на стр. 89 говорю: «Решения правильны только при условии, что величина $\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$ остается постоянной за все время реакции. Однако, поскольку по мере хода реакции концентрация исходных веществ падает, $\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$ будет меняться. Поэтому формула пригодна в качестве первого приближения лишь для начальных стадий реакции». Далее идет изложение приближенного метода решения задачи о скорости реакции с учетом расходования исходных веществ, который приводит на стр. 92 к формуле, определяющей максимально достижимую в ходе реакции скорость (отнюдь не бесконечную).

$$w_{\text{макс}} = \frac{\delta}{\Delta\tau_1 p_1} \frac{(p_0 - p_1')^2}{4}.$$

Для типичных разветвленных реакций, где $n_0$ неизмеримо мало и $\Delta\tau$ (время вхождения в реакцию свободного радикала) очень мало, согласно формулам (5) и (6) реакция при давлении чуть ниже предела идет с очень малой, близкой к нулю скоростью, а чуть выше предела реакция уже спустя время порядка долей секунды идет с очень большой (часто не поддающейся измерению) скоростью. Таким образом в очень узком интервале давлений вблизи предела (определяемого равенством $\delta - \beta = 0$) происходит резкое изменение скорости реакции *. Это я и имел в виду, когда в отдельных местах книги (говоря о типичных разветвленных реакциях) употреблял выражение, что скорость реакции при переходе через предел меняется от значений, практически равных нулю, до очень больших величин, а иногда, не строго, от нуля до бесконечности. Учитывая, что вопрос полностью разъяснен мной в § 6 и 7 книги [5], в частности в формулах стр. 88, я считаю, что мог себе позволить такого рода выражения без опасности быть неправильно понятым внимательными читателями. Я считаю совершенно недопустимым и лишенным всякого смысла обвинение меня на указанном основании в пропаганде идеализма.

В случае медленно развивающихся реакций с вырожденными разветвлениями, где $\Delta\tau$ отнюдь не мало, скорость на пределе и чуть выше предела остается малой и лишь постепенно увеличивается с ростом давления. Это мной ясно выражено [5] в § 7 на стр. 109.

«Различие во времени $\Delta\tau$ между случаем нормального и вырожденного разветвления цепей может быть очень велико (в несколько сотен и тысяч раз). В таком случае эта количественная разница переходит в качественную. Если в нормальном случае при $\alpha < 1$ реакция практически не идет, а при $\alpha > 1$ она идет практически бесконечно быстро (давая, например, воспламенение), то в вырожденном случае резкая граница между $\delta_1 < \frac{1}{\nu} = \beta$ и $\delta_1 > \frac{1}{\nu} = \beta$ пропадает. При $\nu\delta_1 < 1$ реакция практически совсем не идет, при $\nu\delta_1 \approx 1$ она развивается так медленно, что ее трудно заметить, и только постепенно с увеличением разности $(\nu\delta_1 - 1)$ она делается измеримой, и, наконец, при некотором достаточно большом $\nu\delta_1$ она может перейти во взрыв, причем это (взрыв) происходит вследствие побочных тепловых причин, о которых мы будем говорить в следующем параграфе» (стр. 109 книги «Цепные реакции» [5]).

---

* Например, допустим, что при $\frac{n_0}{A} = 10^{-8}$, $\Delta\tau = 10^{-6}$ обратных секунд, предельное давление будет $p \sim 0{,}7$ мм (где $A \sim 10^{16}$ молекул) $\delta = 0{,}1$. Величина $\beta$ зависит от давления. При изменении $\beta$ от значения 0.1 (предел) в ту или другую сторону на 1% (что отвечает изменению давления от 0,707 до 0,693 мм), стационарная скорость чуть ниже предела (0,693 мм) оказывается согласно (6) равной очень малой величине, измеряемой 1 мм в несколько суток. Скорость чуть выше предела согласно (5) уже спустя 0,03 сек. достигает огромного значения $10^5$ мм рт. ст./сек. Так резко может происходить изменение скорости при малом изменении давления вблизи самого предела для типичных разветвленных реакций.

Таким образом моя позиция еще в 1934 г. была совершенно ясна и правильна и опровергает утверждение П. С. Акулова, будто в моей теории есть какие-то принципиальные ошибки.

Примером ни на чем не основанной демагогии является приводящийся ниже абзац статьи Акулова [1], где он опять пытается обвинить меня в пропаганде махизма (стр. 1049).

«Посмотрим, например, какие операции производил Н. Н. Семенов, чтобы «апробировать на опыте» идеалистические взгляды Дюгема. Вопреки тому, как это принято в науке, Н. Н. Семенов начинает время отсчета хода реакции не от ее начала, а от ее середины, и ведет кривую в направлении, обратном течению процесса [3] (стр. 95, рис. 13). Однако при этом оказывается, к удивлению Н. Н. Семенова, что начало теоретической кривой совершенно не совпадает с началом экспериментальной кривой. По «теории» реакция уже идет, а в действительности опыт еще и не начинался, или наоборот. Вот здесь, кстати сказать, и получается то, что следует назвать «отрывом времени от материи», т. е. время само по себе, а движение материи само по себе».

Рассмотрим подробно, о чем здесь идет речь. Дело касается развития во времени разветвленной цепной реакции, особенно реакции с вырожденным разветвлением. При некоторых специальных условиях уравнения цепной кинетики формально (а отнюдь не по существу) приводят к уравнению, приближенно совпадающему с уравнением автокатализа.

Рассмотрим поэтому вопрос на примере автокаталитического уравнения

$$\frac{dx}{dt} = k_0 (A - x) + kx (A - x)$$

или, обозначая $\frac{x}{A} = \eta$ (доля прореагировавшего к моменту $t$ исходного вещества), получим

$$\frac{d\eta}{dt} = k\left(\frac{k_0}{k} + \eta A\right)(1 - \eta) = kA\left(\frac{k_0}{kA} + \eta\right)(1 - \eta). \tag{7}$$

Интегрируя при условии $t = 0$, $\eta = 0$

$$\eta = \frac{\frac{k_0}{kA}\left(e^{(k_0 + kA)t} - 1\right)}{1 + \frac{k_0}{kA} e^{(k_0 + kA)t}}. \tag{8}$$

Введем обозначения $(k_0 + kA) = \varphi$, $\frac{k_0}{kA} = a$, $\varphi t = \tau$ («безразмерное время»). Тогда формула (8) перепишется в следующем виде

$$\eta = \frac{a(e^{\tau} - 1)}{1 + ae^{\tau}}. \tag{8'}$$

С течением времени, когда $\tau$ становится таким, что $e^{\tau} \gg 1$, формула (8′) может быть приближенно заменена выражением:

$$\eta' = \frac{ae^{\tau}}{1 + ae^{\tau}} = \frac{1}{1 + 1/ae^{-\tau}}. \tag{9}$$

Заметим, что уже при $\tau = 3$ разность $\eta' - \eta$ не превышает 5% от величины $\eta$, а при $\tau = 4$ не превышает 2%. Чем меньше $a$, тем меньшее значение $\eta$ отвечает $\tau = 3$, и, следовательно, тем при меньшем значении $\eta$ будет иметь место практическое совпадение приближенных значений $\eta'$ и истинного $\eta$. Поэтому применимость формулы (9) для большей части химических превращений ограничена сравнительно малыми значениями $a$ порядка $a < 0{,}03$. Обратим внимание, что при $ae^{\tau} = 1$, $\eta' = 0{,}5$. При 50% превращения скорость реакции $\frac{d\eta}{d\tau}$ достигает максимума. Обозначая время достижения 50% превращения через $\tau_{\text{макс}}$, получаем $ae^{\tau_{\text{макс}}} = 1$ и $\frac{1}{a} = e^{\tau_{\text{макс}}}$. Тогда формула (9) примет вид:

$$\eta' = \frac{1}{1 + e^{-(\tau - \tau_{\text{макс}})}} = \frac{1}{1 + e^{-\theta}}. \tag{10}$$

Время $\tau_{\text{макс}}$ различно для разных реакций, так как различно $a$. Однако кривые этих разных реакций при изображении их в координатах $\eta' - \theta$ будут совмещаться и отвечать универсальной формуле (10) в тех случаях, когда $a$ достаточно мало ($<0{,}03$) и когда рассматриваемые реакции подчиняются автокаталитическому уравнению (7).

Расхождение между приближенными значениями $\eta'$, определенными по формуле (10), и истинными значениями $\eta$ будет наблюдаться лишь при малых $\eta$.

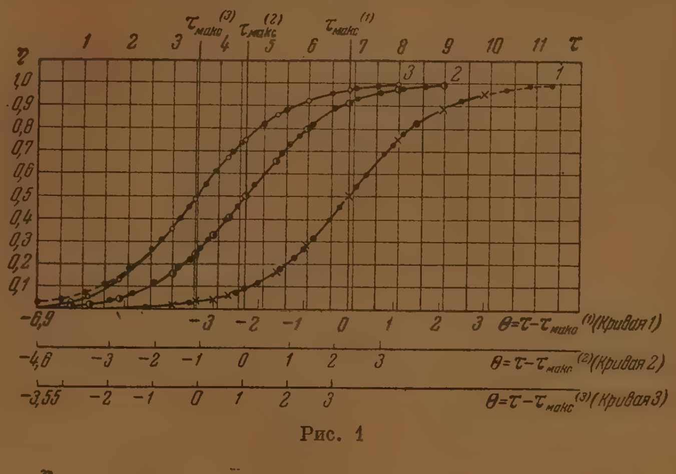



Рис. 1

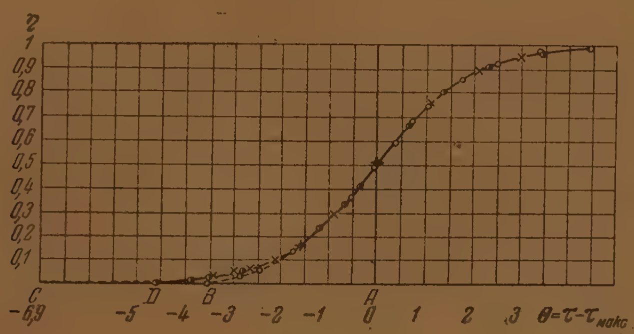



Рис. 2

Применение приближенной формулы (10) с одной константой $\varphi$ для анализа опытных кинетических кривых представляет известные удобства по сравнению с применением точной формулы (8), в которой имеются две константы. Определив из сравнения опытных данных с экспериментальными данными величину $\varphi$, мы можем, зная $t_{\text{макс.}}$, найти вторую постоянную $k_0(A)$. В случае цепных автоускоряющихся реакций свободный член в уравнении (7) не будет выражаться как $\frac{k_0}{kA}(1-\eta)$ и для разных случаев будет иметь различный часто весьма сложный вид. Получение точного интеграла формулы (7) становится при этом невозможным. Поэтому в интересующих нас случаях цепных реакций применение предлагаемого приближенного метода особенно удобно.

Рассмотрим кривые *1*, *2*, *3* (рис. 1), построенные по формуле (8′) в координатах $\eta - \tau$ (верхняя шкала). Значения $a$ для этих кривых равны соответственно 0,001; 0,01 и 0,03. Каждая кривая имеет свое определенное время $\tau = \tau_{\text{макс}}$ (для первой кривой $\tau_{\text{макс}}^{(1)} = 6{,}9$, для второй $\tau_{\text{макс}}^{(2)} = 4{,}6$ и для третьей $\tau_{\text{макс}}^{(3)} = 3{,}55$). Перенося в эти точки, отвечающие 50% превращения, начало координат (три нижние шкалы отвечают $\theta$) и построив кривые $\eta' = \dfrac{1}{1+e^{-\theta}}$ (причем $\eta'$, рассчитанные по этой формуле, изображены на кривых точками), мы видим, что практически на всем протяжении изменений $\eta$ значения $\eta'$ и $\eta$ практически совпадают. Расхождение между ними, как уже указывалось выше, наблюдается лишь при очень малых значениях $\eta$

(пунктирная кривая на рис. 1). Заметим, что вначале реакции (максимальное расхождение $\eta$ и $\eta'$), когда $\eta = 0$, $\tau = 0$ и $\theta = -\tau_{макс}$, мы получаем $\eta' = \frac{ae^{\tau}}{1+ae^{\tau}} = \frac{a}{1+a}$, что при малых $a$ дает $\eta' = a$.

Таким образом, мы видим, что ордината кривой $\eta'$ в точке $\theta = -\tau_{макс}$ (начало реакции) дает возможность определить $a$.

Мы можем теперь совместить кривые *1*, *2*, *3* в одну кривую в координатах $\eta' - \theta$, совместив для этого точки, отвечающие 50% превращения, т. е. точки с $\theta = 0$ (рис. 2). Например, можно совместить кривые *2* и *3* с кривой *1*, выбрав за начало координат точку $A$ ($\theta = 0$). Тогда, как это видно из рис. 2, все кривые совмещаются при всех значениях $\eta$, кроме малых. На рис. 2 сплошная кривая отвечает теоретической кривой, построенной по формуле (10), крестиками нанесены точки кривой *1*, кружочками—точки кривой *3* и кружочками, наполовину затемненными,—точки кривой *2*. Как мы видим, кривая *1* полностью совпадает с теоретической кривой. Кривая *2* целиком совмещается с кривой *1*, и, следовательно, с теоретической кривой. Отклонение кривой *3* (самое большое значение $a$) от теоретической кривой и кривой *1* происходит лишь при малых $\eta$. В таком изображении, естественно, начало каждой реакции будет отвечать различным значениям $\theta$; так для кривой *1* начало реакции ($\theta = -\tau^{(1)}_{макс}$) будет в точке $C$, для кривой *2* положение $\theta = -\tau^{(2)}_{макс}$ будет отвечать точке $D$ и для кривой *3* — точке $B$.

Именно эта операция совмещения была проделана на рис. 13 (стр. 95 моей книги «Цепные реакции» [5]) для шести экспериментальных кривых, изображающих ход шести различных реакций. Совпадение этих кривых с теоретической кривой показало, что все они отвечают уравнению типа (7). Следует иметь в виду, что из эксперимента известны времена $t$ и $t_{макс}$, а не величины $\tau = \varphi t$ и $\tau_{макс} = \varphi t_{макс}$. Поэтому для совмещения кривых и одновременного определения $\varphi$ масштаб оси времени экспериментальных кривых изменяется так, чтобы все они совпадали с теоретической кривой $\eta' = \frac{1}{1+e^{-\theta}}$, где $\theta = \varphi(t - t_{макс})$, при $\varphi$, выбранном равным единице. Значение $\varphi$ для экспериментальной кривой определяется при этом из того сдвига масштаба оси времени, который необходим для того, чтобы экспериментальная кривая совпадала с теоретической кривой при $\varphi = 1$. Совмещение можно производить и другим путем. Для этого нужно взять экспериментальную кривую $\eta = f(t - t_{макс})$ и подбирать величину $\varphi$ в теоретической кривой $\eta' = \frac{1}{1+e^{\varphi(t-t_{макс})}}$ так, чтобы обе кривые совпадали. Предлагаемый нами прием дает возможность убедиться в том, что уравнение хода реакции удовлетворяет формуле (10), позволяет вычислить величину $\varphi$ и, наконец, по значению $\eta'$ в точке $\theta = -\tau_{макс}$ дает возможность определить значение $a$.

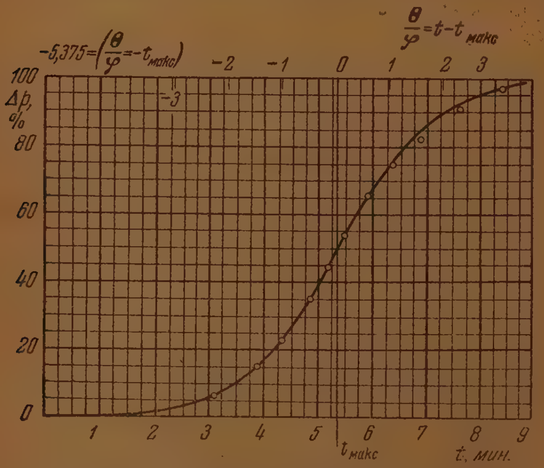



Рис. 3. $CH_4 + 2O_2$; $p_{CH_4} = 150$ мм; $p_{O_2} = 296$ мм; $T = 467°C$; $\varphi = 1{,}112$ мин.$^{-1}$

Итак весь этот прием, использованный мною для сравнения теории и опыта, вполне законен, если $a$ достаточно мало. Он вполне обоснован с теоретической и математической точек зрения и соответствует обычным приемам приближенных вычислений. Все это Н. С. Акулову неоднократно разъяснялось, и он отлично понимает, в чем здесь дело. К Дюгему и его ложным равновесиям это не имеет ни малейшего отношения, ибо здесь совершенно ясно, что реакция развивается с самого начала по экспоненциальному закону [формула (8)]. Поэтому утверждение Н. С. Акулова, что я здесь аппробирую и отстаиваю идеалистические взгляды Дюгема, что я здесь отрываю время от материи, что у меня в периоде

индукции нет никаких следов реакции и т. п., представляет собой сплошную демагогию.

Н. С. Акулов обвиняет меня, не приводя к тому никаких доказательств, в том, что я якобы «наношу на теоретические кривые (рис. 13) несуществующие точки», «неоднократно искажаю научную документацию» [1] (1046) — и все это якобы для того, чтобы отстоять идеалистические взгляды Дюгема. Я принужден здесь подробно привести еще раз все те данные, которые я использовал в рис. 13 моей книги. Для этого мне пришлось заново провести большую работу по обработке соответствующих экспериментальных данных.

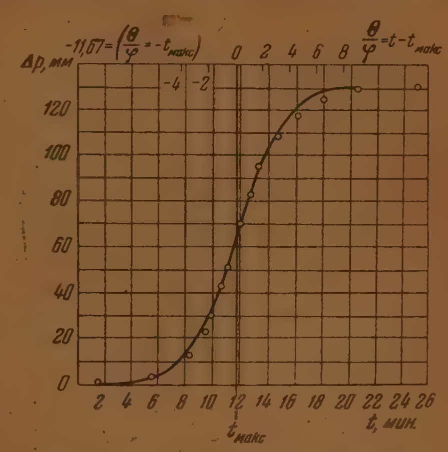



Рис. 4. $C_6H_6 + O_2$; $p_{C_6H_6} = 100$ мм; $p_{O_2} = 305$ мм; $T = 527°C$; $\varphi = 0{,}564$ мин.$^{-1}$

Для рис. 13 мной были использованы следующие экспериментальные данные:

1) Окисление метана кислородом (Форт и Гиншельвуд [63]) при $T = 467° C$; смесь $CH_4 + 2O_2$; $p_{CH_4} = 150$ мм, $p_{O_2} = 296$ мм. Данные приведены авторами в виде подробных таблиц.

2) Окисление бензола кислородом (Форт и Гиншельвуд [64]) при $T = 527° C$; $p_{C_6H_6} = 100$ мм, $p_{O_2} = 305$ мм. Данные приведены авторами в виде подробных таблиц.

3) Распад $Cl_2O$ (Бивер и Штигер [65]) при $T = 100°C$; $p_{Cl_2O} = 412{,}8$ мм. Данные приведены авторами в виде подробных таблиц.

Для этих трех случаев мы рассчитывали теоретическую кривую по приближенной формуле (10) $\eta' = \dfrac{1}{1 + e^{-\theta}}$, где $\theta = \varphi(t - t_{макс})$ есть умноженное на некую величину $\varphi$ время $t - t_{макс}$, отсчитываемое от момента времени, отвечающего 50% превращения. Величина $\varphi$ подбиралась такой, чтобы получалось наилучшее совпадение теоретических значений $\eta$ с опытными. На рис. 3, 4, 5 сплошные кривые отвечают теоретическим кривым, а кружочками нанесены экспериментальные значения $\eta$, как функции $t$ (нижняя шкала) и как функции $t - t_{макс}$ (верхняя шкала). Здесь $t$ — взятое из опыта время, отвечающее определенному значению $\eta$, а $t_{макс}$ — время, отвечающее 50% превращения, т. е. $\eta = 0{,}5$. Следует отметить, что во всех шести разбираемых случаях кривые наносились в координатах $\Delta p_{мм} - t$ или $\Delta p\% - t$. Так как $\eta = \dfrac{\Delta p}{\Delta p_\infty}$ (где $\Delta p_\infty$ — полный прирост давления в конце реакции), то для перехода к $\eta$ нужно данные значения $\Delta p$ разделить на $\Delta p_\infty$. Из рис. 3 и 4 мы видим, что экспериментальные точки неплохо совпадают со сплошной теоретической кривой для всех не слишком малых значений $\eta$. В случае распада $Cl_2O$ (рис. 5) в начале и почти до 50% превращения наблюдаются заметные отклонения от теоретической кривой, точка пересечения которой с ординатой дает значение $\eta' = a$, в данном случае равное $\sim 0{,}04$. Выше было показано, что $\eta'$ совпадает с $\eta$ при значениях $a < 0{,}03$, поэтому естественно, что для распада $Cl_2O$ получено отклонение от теоретической кривой большее, чем в случае кривой *3* ($a = 0{,}03$) (рис. 1).

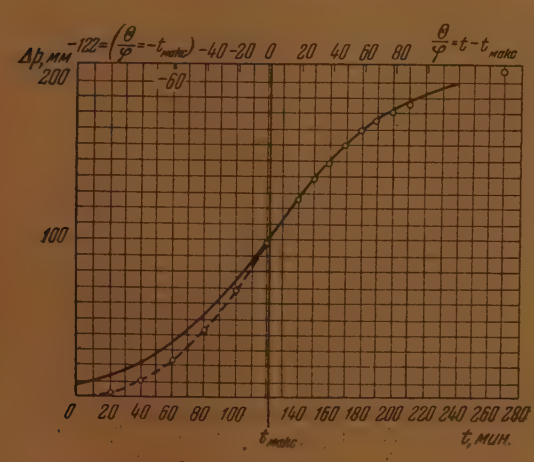



Рис. 5. Распад $Cl_2O$; $p_{Cl_2O} = 412{,}8$ мм; $T = 100°C$; $\varphi = 0{,}026$ мин$^{-1}$.

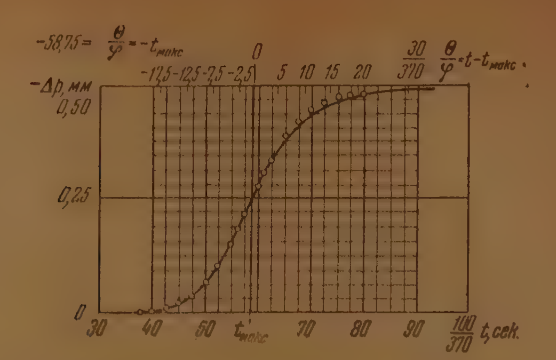



Рис. 6. $2H_2 + O_2$; $p_0 = 6{,}4$ мм; $p_1 = 4{,}5$ мм; $T = 485°C$; $\varphi = 80$ сек.$^{-1}$ = 4800 мин.$^{-1}$

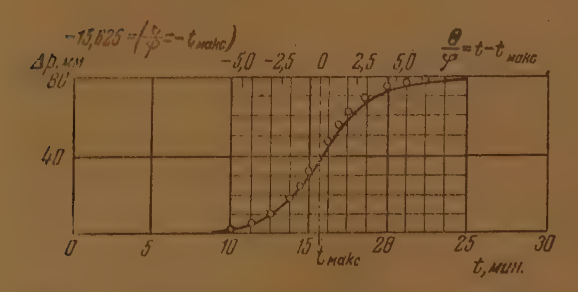



Рис. 7. Разложение $C_2H_5SH$; $p_0 = 98$ мм; $T = 410°C$; $\varphi = 0{,}682$ мин.$^{-1}$

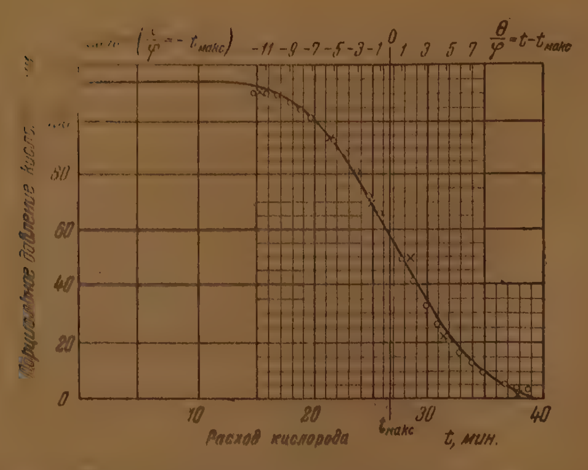



Рис. 8. $2C_2H_6 + O_2$; $p_{C_2H_6} = 218{,}5$ мм; $p_{O_2} = 114$ мм; $T = 303 - 305°C$; $\varphi = 0{,}3$ мин.$^{-1}$

Кроме указанных трех реакций были рассмотрены еще следующие:

4) Реакция окисления водорода при давлениях, лишь немного превосходящих нижний предел. Использованы данные А. А. Ковальского [66] для смеси $2H_2 + O_2$ при $T = 485°$ С; $p_0 = 6,1$ мм, $p_1 = 4,5$ мм. Изменение давления $\Delta p$ как функции $t$ дано в статье в виде фотозаписи мембранного манометра.

5) Реакция разложения меркаптана (Треннер и Тейлор [67]) при $T = 410°$; $p_0 = 98$ мм. В работе приведена лишь сплошная кривая $\Delta p - t$ без таблиц и без нанесения экспериментальных точек.

6) Реакция окисления этана (Бон, Хилл [68]). Использованы данные для расхода кислорода при реакции смеси $2C_2H_6 + O_2$ при $T = 303-305°$ и при $p_{C_2H_6} = 218,5$ мм, $p_{O_2} = 114$ мм. Результаты приведены в виде кривой без нанесения на нее экспериментальных точек, но в статье приведены шесть анализов на кислород при разных временах по ходу реакции.

Указанные для этих трех реакций данные обработаны следующим образом. На рис. 6, 7, 8 приведены экспериментальные данные в виде сплошных кривых $\eta = f(t)$. Начало координат перенесено в точку, отвечающую 50% превращения. Экспериментальные кривые сравниваются с приближенной теоретической кривой, рассчитанной по формуле $\eta' = \frac{1}{1+e^{-\theta}} = \frac{1}{1+e^{-\varphi(t-t_{макс})}}$, где момент $t_{макс}$ отвечает $\eta = 0,5$. Полученные из указанной формулы значения $\eta$ при наилучшим образом подобранном значении $\varphi$ нанесены на рис. 6 ($2H_2 + O_2$), рис. 7 (распад $C_2H_5SH$), рис. 8 ($2C_2H_6 + O_2$) в виде кружочков. Мы видим, что теоретические точки неплохо ложатся на опытные кривые. На кривой окисления этана (рис. 8) крестиками нанесены шесть экспериментальных значений расхода кислорода, приведенных в таблице Бона. Из всех данных, приведенных в статье Бона, взята именно указанная кривая, потому что только для нее приведены табличные данные расхода кислорода, анализированные в различные моменты реакции и расположенные в разных участках кривой и величины наблюдаемых давлений. Поэтому эта кривая заслуживает наибольшего доверия *.

Из рассмотрения всех шести рисунков (совмещенных мной в книге 1934 г. на одном рис. 13) следует, что утверждение Н. С. Акулова [1], будто я «наношу на теоретические кривые (рис. 13) несуществующие точки» и «искажаю научную документацию», совершенно не соответствует действительности.

Наконец Н. С. Акулов [1] приводит еще одно «доказательство» идеалистической сущности и принципиальной ошибочности моей теории. Он утверждает, что я делаю такие взаимоисключающие гипотезы $\beta < 1$, $\delta = 1$ вместе с тем $\beta + \delta = 1$. Если бы это даже действительно имело место, то назвать сумму таких противоречивых равенств иначе, чем арифметической ошибкой, было бы невозможно. Нельзя же в самом деле всякую элементарную арифметическую ошибку рассматривать как идеализм. Но на самом деле такой ошибки вообще нет в моей книге. Есть лишь некоторая неточность текста, которую Н. С. Акулов и использовал для опорачивания моей теории, для совершенно необоснованного обвинения меня в идеализме.

---

* Таких кривых, снабженных табличными данными и анализами расхода по ходу реакции кислорода и этана, в статье Бона две. Одна из них использована мной для рис. 13 [5]. Вторая кривая не содержит опытных данных, отвечающих среднему участку кривой. Кроме этих кривых в статье Бона имеются еще 14 кривых зависимости изменения давления $\Delta p$ как функции $t$. На этих кривых нет экспериментальных точек и для них не приведены таблицы с данными о зависимости $\Delta p$ от $t$. В опытах, отвечающих этим 14 кривым, не проводился анализ на расход $O_2$ и $C_2H_6$. Максимальная скорость, определенная как $\frac{d\Delta p}{dt}$, для этих кривых отвечает не 50% превращения $\left(\frac{\Delta p}{\Delta p_\infty} = 0,5\right)$, а более или менее смещена к началу превращения. Такое расхождение хода расхода $O_2$ и хода изменения давления, вероятно, связано с побочными реакциями, например реакцией между первично полученными продуктами окисления. В таких случаях $\frac{\Delta p}{\Delta p_\infty}$ не будет определять собой величину $\eta$, в то время как расход кислорода прямо и непосредственно дает интересующую нас величину $\eta$.

В моей книге приведены наши данные по окислению этана (работа Чиркова, Ковальского, Садовникова) при более высоких температурах, чем в опытах Бона. Из наших данных следует, что в противоположность данным Бона максимальная скорость реакции несколько сдвигается в сторону большей чем $\eta = 0,5$ глубины превращения.

В настоящее время изучение сложных реакций (например окисление углеводородов) проводится путем детального анализа образующихся промежуточных и конечных продуктов, что в совокупности с измерениями изменения давления позволяет делать необходимые заключения о кинетике и механизме реакции.

Речь идет о стр. 330 моей книги «Цепные реакции» [5], где разбирается частный вопрос о ходе реакции водорода с кислородом выше нижнего предела. Эту реакцию я тогда правильно отнес к типу реакций «со сплошь разветвленными цепями». Для этого вида цепей я правильно написал следующее соотношение.

«Так как давление $p_1$ (нижний предел) определяется условием $1-2\beta=0$, то $\beta_1 = 1/2$. Отсюда $\delta-\beta = 1-2\beta = 1-2\beta_1\frac{p_1^2}{p^2} = 1-\frac{p_1^2}{p^2}$. Таким, образом в специальном случае сплошь разветвленных цепей мы получаем для $\delta-\beta$ выражение, отличающееся от полученного нами в § 6 главы III первой части (стр. 91) лишь тем, что величину $\delta$ следует считать равной единице». Вот и все основание для вышеприведенного утверждения Н. С. Акулова. Смысл последней фразы тот, что если в выражении на стр. 91 (а не на стр. 330) принять $\delta=1$, то мы получим найденное нами для сплошь разветвленных цепей значение $\delta-\beta = 1-\frac{p_1^2}{p^2}$. В таком виде для придирок нет никаких оснований, ибо на стр. 91 я рассматриваю цепные реакции с редко разветвленными цепями (к которым я в то время относил огромное большинство цепных процессов). Для такого вида цепей вероятность разветвления $\delta=\delta_0(1-\beta)$, где $1-\beta$ — вероятность того, что цепь не оборвется, а $\delta_0$ — что не оборвавшись, она разветвится. При длинных цепях с редкими разветвлениями $\beta$ очень мало, и поэтому $\delta \approx \delta_0$. При сплошь разветвленных цепях $\delta_0 = 1$ и $\delta = 1-\beta$. Поэтому-то формула для сплошь разветвленных цепей и получается из формулы для редко разветвленных цепей, если в последней положить $\delta_0 = 1$. Заметим, что все написанное на стр. 330 мне служит для того, чтобы найти выражение для $\varphi$ [формула (32) стр. 331]. Именно это выражение может быть получено непосредственно из соотношения, выведенного на стр. 330, без ссылки на стр. 91 *. Иначе говоря, никакой ошибки на стр. 330—331 не содержится. Н. С. Акулов же стремится этот частный, относящийся к реакции $H_2+O_2$ и к тому же правильный вывод раздуть в какое-то огромное принципиальное противоречие цепной теории, используя всего лишь небольшую нечеткость выражения одной из фраз **.

Я уверен, что в нашей книге 1934 г. [5], где впервые развивалась цепная теория разветвленных и неразветвленных реакций, можно найти ряд неточностей и мелких ошибок. Важно другое, что эти неточности не отразились на принципиальной стороне дела — на правильности существа и основных положениях теории. Очень важно и полезно отметить и исправить эти неточности, но нельзя возводить их в принципиальные ошибки теории, не приводя тому всесторонних и подробных оснований. Особенно же не следует этого делать в отношении мелких неточностей, совершенно не меняющих истинного смысла и правильности теории.

Наконец, уже совершенно недопустимо любую неточность без всяких оснований квалифицировать как идеализм.

Из всего сказанного мы видим:

1) что утверждение Н. С. Акулова о принципиальной ошибочности моей теории является неверным;

2) что выдвинутое против меня Н. С. Акуловым обвинение в махизме является ни на чем не основанной демагогией;

3) что обвинение меня Н. С. Акуловым в том, что на рис. 13 нанесены несуществующие точки не соответствует действительности.

Н. С. Акулов для подкрепления своей необоснованной критики прибегает к обвинению меня в идеализме и создании аракчеевского режима в научной области, изучающей цепные реакции. Несостоятельность используемых при этом приемов и ложность обвинения меня в идеализме я подробно показал выше. Что касается аракчеевского режима, то такой режим предполагает зажим творческого развития новых прогрессивных идей в данной области, развиваемых различными другими школами и другими учеными в нашей стране. В данном случае ничего подобного нет. Я всегда с интересом и уважением относился к новым идеям и работам в области, связанной с цепными реакциями и приветствовал их появление. Таково, например, мое отношение к работам С. С. Медведева, Е. В. Ступоченко, А. Д. Степуховича, А. И. Динцеса, К. И. Иванова, М. В. Полякова и многих других ученых, развивающих в Советском Союзе изучение цепных реакций. Также я отношусь и к работам наших химиков-органиков, стремящихся применять цепные представления в области своих работ, и к работам наших физиков в области горения, как, например, работы школы А. С. Предводителева, работы З. Ф. Чуханова, К. К. Андреева и многих других. Не думаю, чтобы кто-либо из перечисленных ученых согласился с мнением Н. С. Акулова.

---

* Последнее сделано лишь для того, чтобы не повторять проделанного на стр. 91 интегрирования.

** Вопросы эти имеют вообще лишь историческое значение, ибо в 1943—1945 гг. теория реакции $H_2+O_2$ нами [69] была полностью разобрана кинетическим методом, и даны соотношения между величинами $\delta$ и $\beta$ и кинетическими константами уравнений. При этом видно, что наша трактовка 1934 г. оказалась правильной.

Н. С. Акулов и несколько связанных с ним научных работников недовольны моим непримиримо критическим отношением к их работам. Из всего сказанного выше ясно, что это мое отношение совершенно не связано со стремлением моим к монополизму, а только с тем, что я твердо уверен в лженаучности акуловской «теории» автогенезиса и неправильности его теории трех пределов. Я считаю, что я далеко еще недостаточно занимался критикой этих работ Н. С. Акулова. Я утверждаю, что Н. С. Акулов без всяких оснований обвинил меня в создании аракчеевского режима, имея в виду дискредитировать меня в глазах научной общественности при помощи ложных обвинений.

## О некоторых вопросах математической теории цепных реакций

В основе всякой теории лежат характерные для нее, вытекающие из опыта новые понятия и идеи о физической сущности явлений природы. Математическое выражение этих основных идей, как правило, является вторичным.

В молекулярной физике и химии всякая новая ясная идея о механизме явления сравнительно легко может быть выражена математическими уравнениями, решение которых для разных случаев позволяет качественно правильные результаты теории превратить в количественные расчетные формулы. Таким образом хотя составление и решение уравнений представляет собой полезную работу, но вся эта работа зиждется на основе идей и физических представлений, которые и являются главным содержанием теории. Если основные представления теории верны, то верна и теория, хотя бы математическое оформление теории было неполно и недостаточно точно, ибо эта математическая часть теории на основе тех же представлений неизбежно будет уточняться путем более строгого применения математики.

Вторичность математической обработки теории и первичность основных положений особенно очевидна в химии, где даже такая поистине великая теория, как теория А. М. Бутлерова, вообще не выраженная в форме уравнений, оказывает могучее воздействие на всю науку и позволяет делать правильные и конкретные научные и прикладные прогнозы. Поэтому, хотя я лично немало занимался математической обработкой цепной теории, но никогда не придавал этой своей работе принципиального значения и считал, что действительно важными являются те наши работы, в которых устанавливаются основные физические представления цепной теории и в которых описаны опыты, приведшие к возникновению этих представлений или их первичному подтверждению.

К таким основным представлениям относятся: 1) развитие цепи при помощи свободных радикалов и связанное с этим обоснование большой распространенности цепных реакций; 2) разветвление цепей; 3) обрыв цепей на поверхности и в объеме при тройных соударениях; 4) возможность зарождения и разветвления цепи на стенке сосуда; 5) представление о различной активности свободных радикалов и отсюда объяснение явлений замедления реакции некоторыми примесями; 6) возможность гомогенно-гетерогенного катализа; 7) идея о вырожденном разветвлении; 8) облегчение зарождения цепи под действием веществ, являющихся либо истинными свободными радикалами, либо молекулами, легко распадающимися на радикалы, и т. п. Эти идеи появились в результате работы большого числа ученых, особенно советских (Ю. Б. Харитон, Н. Н. Семенов, В. Н. Кондратьев, С. С. Медведев, К. И. Иванов, А. А. Ковальский, А. В. Фрост, А. Трифонов, А. В. Загулин, М. Б. Нейман, Н. М. Чирков, А. Б. Налбандян, Н. М. Эмануэль, Л. И. Авраменко, В. В. Воеводский, Х. С. Багдасарьян, А. Д. Абкин, М. В. Поляков, П. С. Шантарович, А. Н. Динцес, А. Д. Степухович и другие).

Если исключить работы по автогенезису, то Н. С. Акулов никаких новых идей в цепную теорию не внес. Он оперирует с теми же самыми основными идеями, которые были перечислены, и занимается их математической обработкой. Надо добавить, что он, кроме того, нередко пользуется устаревшими и неверными представлениями Христиансена и Крамерса об энергетических цепях, что, конечно, недопустимо. Поэтому ясно, что никакой новой цепной теории Н. С. Акулов не создал; наоборот, он является эпигоном цепной теории в том ее первоначальном виде, какой она имела в 1934 г. Не следует удивляться тому, что Н. С. Акулов, работая 12 лет, не внес практически ничего принципиально нового в фонд основных идей цепной теории. За 12 лет он не выпустил ни одной экспериментальной работы по цепной теории. Новые идеи возникают из сознательного анализа новых опытов. Между тем Акулов не только не делает сам опытов по цепным реакциям, но и не интересуется и не использует новый экспериментальный материал по цепным реакциям, который ежегодно в сотнях статей публикуется в научных журналах у нас и за границей. Как это видно из его книги 1951 г. [2], он знаком лишь с экспериментальными работами, которые имеют давность от 20 до 30 лет, и оперирует с этим давно уже использованным материалом. В книге [2] Н. С. Акулова имеется всего лишь около 20 ссылок на рассматриваемые в ней экспериментальные работы по кинетике, из которых лишь 5 использованы для сравнения теории и опыта. Из этих 20 работ только одна относится к 40-м годам (А. Б. Налбандян), остальные же работы относятся ко времени между 70-ми годами прошлого столетия и 30-ми годами нашего столетия.

Нельзя безнаказанно в течение 12 лет жить в мире математических формулировок, вдали от опыта, когда речь идет об объяснении явлений природы, а не об абстракт-

ных вопросах математики или механики. Отсутствие действительно новых, ярких и удовлетворительных результатов привело Акулова к преувеличению (по крайней мере, на словах и в печати) значения своих, на самом деле мало оригинальных математических обобщений. Отсюда прямо-таки болезненный интерес ко всякого рода своим микроприоритетам, раздувание этих микроприоритетов до размеров якобы создания новой цепной теории. Отсюда опорачивание предшествующих работ, которые часто лишь обозначениями отличаются от сделанных им якобы «новых открытий».

Я лично чисто математической стороной цепной теории и тепловой теории горения занимался в 1934 г. [5], а также в период с 1937 г. по 1946 г. Лишь часть полученных результатов была опубликована в виде больших статей и заметок с 1939 г. по 1945 г. В этих работах был получен ответ на ряд злободневных вопросов математической теории, в частности был освещен вопрос о соотношении вероятностного метода и метода кинетических уравнений, получена связь между величинами $\alpha$, $\beta$, $\delta$ и кинетическими коэффициентами.

Н. С. Акулов, пытаясь далее развить эти мои работы по математической теории, незаслуженно порочит их и незаслуженно превозносит свои работы в области математической теории цепных реакций, преподнося их как начало принципиально новой цепной теории. Между тем эти работы Акулова, не говоря уже о том, что в них нет никаких новых представлений, либо просто неверны, либо содержат лишь незначительные изменения по сравнению с более ранними нашими математическими работами, либо просто совпадают с ними и отличаются лишь измененными обозначениями.

Если исключить рассмотренные нами выше работы по автогенезису, то все остальные работы Н. С. Акулова, связанные с математической теорией цепных реакций, относятся к четырем вопросам:

1) об общих уравнениях цепной теории,
2) о периоде индукции,
3) о третьем пределе воспламенения,
4) о теории распространения пламени.

В отношении этих вопросов Акулов главный упор делает на то, чтобы доказать, что именно он решил эти вопросы цепной теории, и меня критикует за то, что я недостаточно оценивал эти его успехи.

## 1. Об общих уравнениях цепной теории

В своей дискуссионной статье Н. С. Акулов [1] пишет: «При выводе уравнения Н. А. Шилова Н. Н. Семенов, в отличие от подлинника, учитывает только один тип промежуточных продуктов; но в цепных процессах всегда участвуют несколько типов промежуточных продуктов, которые преобразуются друг в друга, что и определяет «цепь». Поэтому в отличие от вывода Н. А. Шилова вывод Н. Н. Семенова не применим к цепным процессам. Дадим еще пример. Уравнения, предложенные в 1905 г. Н. А. Шиловым для жидкой фазы, были ошибочно применены Боденштейном (1916) и Н. Н. Семеновым (1943) к газовой фазе, хотя эти уравнения не учитывают диффузии, что в данном случае безусловно необходимо. С другой стороны, применявшееся В. Сорокиным (1931) и другими уравнение, содержащее диффузионный член, не учитывает цепных превращений, но лишь размножение частиц одного и того же сорта, что также не соответствует развитию реальных цепных процессов» (стр. 1043).

Здесь опять все искажено. Восстановим историю вопроса. В цепной теории с самого начала ее развития мы всегда предполагали развитие цепи при помощи нескольких активных частиц, что следует из многочисленных высказываний и схем цепных реакций, статей и моей книги 1934 г. В 1939 г. в дискуссионной статье [70], где я показываю неправильность рассуждения Муффлинга, я впервые выписал систему уравнений, характерную для такого рода цепных реакций. В статье 1943 г. [69] я подробно анализирую тот же вопрос. Отмечу, во-первых, что эти мои уравнения вовсе не были ошибочными, и, во-вторых, что ни у Боденштейна, ни у Н. А. Шилова нигде таких уравнений нет *. Наши уравнения в применении к трем типам центров имеют такой вид:

$$\frac{dn_1}{dt} = -A_1a_1n_1 + L_{21}a_2n_2 + L_{31}a_3n_3 = f_1,$$

$$\frac{dn_2}{dt} = L_{12}a_1n_1 - A_2a_2n_2 + L_{32}a_3n_3 = f_2,$$

$$\frac{dn_3}{dt} = L_{13}a_1n_1 + L_{23}a_2n_2 - A_3a_3n_3 + n_0 = f_3 + n_0,$$

где

$$A_1 = \frac{a_1 + a_1'}{a_1}; \quad A_2 = \frac{a_2 + a_2'}{a_2}; \quad A_3 = \frac{a_3 + a_3'}{a_3}, \tag{11}$$

* Как нет в книге Н. А. Шилова вообще никаких систем уравнений кроме приводимой им системы двух уравнений Эссена и Горкура, для обычной последовательной реакции, применение каковой к реакции окисления марганцевокислым калием Н. А. Шилов правильно критикует.

где $a_1', a_2', a_3'$ — константы обрыва цепей* путем уничтожения радикалов; $a_1n_1, a_2n_2, a_3n_3$ — скорости реакций радикалов приводящих к продолжению и к разветвлению цепей. $L$ — числа, либо равные нулю, либо равные единице. В цикле цепных превращений активных радикалов $N_1 \to N_2 \to N_3 \to N_1$ и т. д. один из них, например $N_3$, обычно превращается много медленнее других, и поэтому его концентрация $n_3$ оказывается много больше концентрации $n_1$ и $n_2$. Это следует из того, что константы скорости $a_1, a_2$ и $a_3$ этих превращений включают член $e^{-E/RT}$, и потому малое различие в энергии активации приводит к очень большим различиям в абсолютных величинах $a_1$, $a_2$ и $a_3$. Если $a_3$ настолько меньше $a_1$ и $a_2$, что удовлетворяет определенным условиям, то система трех дифференциальных уравнений может быть, как я показал, с хорошим приближением заменена одним дифференциальным уравнением: $\frac{dn_3}{dt} = f_3$, и двумя алгебраическими уравнениями: $f_1 = 0$ и $f_2 = 0$. Выражая при помощи последних $n_1$ и $n_2$ через $n_3$, получим для приближенного решения задач одно дифференциальное уравнение:

$$\frac{dn_3}{dt} = n_0 + \frac{\Delta_0 a_3}{\Delta_{33}} n_3, \tag{11'}$$

где $\Delta_0$ — определитель, составленный из коэффициентов $A$ и $L$, а $\Delta_{33}$ соответствующий минор. Определитель $\Delta_0$ может быть изображен как разность $f - g$, где $f$ — скорость разветвления, а $g$ — скорость обрыва. Таким образом, полученное уравнение показало, что наши одноцентровые уравнения 1934 г. действительно в большинстве случаев правильно описывают цепную реакцию, идущую на самом деле при помощи ряда превращающихся друг в друга центров.

Теперь по вопросу об учете диффузии. Еще в 20-х годах при объяснении нижнего предела мы впервые ввели учет диффузии активных частиц к стенке. В тех случаях, когда адсорбция радикала стенкой происходит с большой вероятностью, скорость обрыва будет определяться диффузией. Вопрос этот в 1931 г. точно был решен В. Сорокиным [30, 71] при интегрировании уравнения

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + (f - g)\,n + n_0. \tag{12}$$

Уравнение это также учитывает превращение разных радикалов цепи друг в друга при условии $a_3 \ll a_1$ и $a_2$ и при условии, что обрыв цепи на стенке в основном определяется радикалом $N_3$, находящимся в значительно большей концентрации, чем другие. Таким образом, дело сводится к тому, что в уравнение для изменения во времени того центра, концентрация которого наибольшая, приписывается диффузионный член

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

Н. С. Акулов [2, 72] предлагает диффузионные члены вписать во все три уравнения, т. е. учесть диффузионный обрыв на стенке всех трех типов радикалов. Такое рассмотрение нужно лишь в том исключительном случае, когда концентрации всех трех радикалов сравнимы (т. е. сравнимы $a_1$, $a_2$ и $a_3$) и когда все они захватываются стенкой с большой вероятностью, т. е. определяются диффузией радикалов к стенке. Конечно, разумно учесть и этот редкий случай. Но дело в том, что мы не писали в таком виде уравнений потому, что решение их невозможно получить в простом алгебраическом виде (что крайне важно для сравнения с опытом). Решить же уравнения методом приближенного вычисления трудно, ибо для этого нужно знать константы $a$ и $L$ и т. д., а они как раз неизвестны. Н. С. Акулов [2] в своей книге 1951 г. отводит большое число страниц решению своих уравнений, но не приходит ни к каким новым результатам. Попытка решить систему уже для двух центров проведена им неверно** и привела Н. С. Акулова к результату, что обычным методом эту систему решить нельзя.

Анализ полученных им приближенных решений показывает, что последние в точности совпадают либо с нашими решениями системы (11), либо с решением типа В. Сорокина. Таким образом, ничего дополнительно полезного Н. С. Акулов не внес в уравнения химической кинетики. Между тем в своей книге он рисует дело так, как будто до его работы [72] 1947 г. разумной цепной теории не существовало, и настоящая цепная теория возникла после написания указанной системы уравнений. Из

* Заметим, что $a_i'$ учитывает также и обрыв цепей на стенках в результате захвата ею радикалов всех трех типов, если только вероятность прилипания к стенке радикалов цепи ($\varepsilon$) мала.

** Доказательство неправильного решения уравнений Акуловым дано в статье В. В. Воеводского и А. С. Компанейца [73].

сказанного выше совершенно ясно, что Н. С. Акулов пытался внести лишь небольшое усовершенствование в ранее существовавшее уравнение и не смог этим усовершенствованием воспользоваться для пользы дела, а потому претензия Н. С. Акулова на создание им какой-то новой цепной теории совершенно неуместна.

Между тем во введении к своей книге (1951 г.) Н. С. Акулов [2] пишет на стр. 19: «Новая... теория начала развиваться лишь с 1947 г., когда впервые была установлена система уравнений для расчета цепных процессов». Мы видим, что для такого самоутверждения у Н. С. Акулова нет ни малейших оснований.

## 2. О периоде индукции

Переходим к вопросу о теории периода индукции *, которая, по Акулову, им создана. На стр. 108 своей книги (1951 г.) он пишет [2]:

«В отличие от прежней теории... важнейшей особенностью современной теории (читай теории Акулова) является согласование с помощью условия $\tau = \infty$ уравнения пределов с уравнением периода индукции». Здесь же имеется сноска:

«Н. Н. Семеновым была предложена формула $\tau = \frac{\tau_0}{c - c_0}$, где $c_0 \neq c_1$ ($c_1$ — концентрация на пределе), т. е. условие $\tau = \infty$ не соответствует положению предела в отличие от (20, 13) (формулы Акулова). Вследствие этого формула Семенова с опытом не согласуется».

Все сказанное является полным искажением исторической правды. На стр. 88 моей книги «Цепные реакции», 1934 г. [5] дано выражение для скорости реакции $w = Ae^{\varphi t}$, где $\varphi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$. Называемая Акуловым периодом индукции величина $\tau = \frac{1}{\varphi} = \frac{\Delta\tau}{\delta - \beta}$, условие пределов, даваемое в моей книге, $\delta - \beta = 0$. Тогда на пределе $\tau = \infty$. Таким образом, утверждение Акулова, будто в старой теории не было согласования между условиями пределов и условием $\tau = \infty$, совершенно не соответствует истине, и ничего принципиально нового в представление о периоде индукции Акулов не внес. Что касается сноски, то она просто недобросовестна. На стр. 93 я действительно даю формулу $\tau = \frac{\tau_0}{c - c_0}$. Однако на стр. 91 я даю определение $c_0 = \frac{c_1^2}{c}$, о чем Акулов умалчивает. Если подставить это выражение, то получаем $\tau = \frac{\tau_0}{c - c_0} = \frac{\tau_0}{c - \frac{c_1^2}{c}} = \frac{\tau_0'}{c - c_1}$ $\left(\text{где } \tau_0' = \frac{c\tau_0}{c + c_1}\right)$, что при $c = c_1$ дает $\tau = \infty$, т. е. на пределе $(c = c_1)$ $\tau$ превращается в бесконечность; иначе говоря, утверждение Акулова, будто моя формула не соответствует положению предела, неверно, и таким образом в своей основе его формула совпадает с моей.

Общее выражение для $\tau = \frac{1}{\varphi} = \frac{\Delta\tau}{\delta - \beta}$ позволяет найти величину $\tau$ и для области между нижним и верхним пределом, в тех условиях, когда последний наблюдается. Выражение для $\varphi$ в виде $\varphi = p^3 - Ap^2 + B$, имеющее два корня (нижний и верхний предел), дано было мной еще в книге 1934 г. [5]. Коэффициенты $A$ и $B$ я старался вычислить теоретически и сравнить их с опытом по пределам. Коэффициенты $A$ и $B$ в уравнении указанного вида или в уравнении $\varphi = p^2 - Ap + B$ (выражающем $\varphi$ при малой вероятности $\varepsilon$ обрыва цепи на стенке) могут быть легко выражены через корни $p_1$ и $p_2$ уравнения $\varphi = 0$, т. е. через опытное значение нижнего и верхнего предела. В конце 1942 г. в защищенной тогда докторской диссертации А. Б. Налбандяна именно таким образом вычислен период индукции в смеси $H_2 + O_2$ между двумя пределами и сравнен с собственными опытами А. Б. Налбандяна. В 1943 г. была опубликована работа Н. С. Акулова [11], где таким же образом он выражает величину $\varphi$ и, следовательно, $\tau = \frac{1}{\varphi}$ через значения пределов, применяя результаты для сравнения с опытами П. С. Шантаровича [74] по периоду индукции реакции окисления сероводорода. Соответствующая часть диссертации А. Б. Налбандяна была опубликована в печати позднее работы Н. С. Акулова, а именно в 1944 г. [75], точно в таком же виде, в каком она была в диссертации без всякого заимствования у Н. С. Акулова. Н. С. Акулов обобщил выражение для $\tau$ на случай, когда имеются три цепных предела, и получил формулу, пригодную для всех трех случаев (для низких давлений, для всей области между двумя пределами, для давлений выше третьего предела). Следует, однако, отметить, что применимость формулы выше третьего предела представляется в высшей степени сомнительной, что будет ясно из последующего. Никакого сравне-

* Периодом индукции Н. С. Акулов неправильно называет величину $\tau = 1/\varphi$, где $\tau$ есть время увеличения в $e$ раз скорости автоускоряющейся реакции.

ния с опытом для этого случая Н. С. Акулов не делает. В общем указанная работа Н. С. Акулова, хотя и не содержит в себе никаких принципиально новых идей, является тем не менее полезной работой по цепным реакциям. Мы ссылаемся на эту его работу (см., например, монографию А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский [76]), хотя формула для $\tau$ независимо (до того, как статья Н. С. Акулова была напечатана) была получена А. Б. Налбандяном и защищена в докторской диссертации (1942 г.).

Н. С. Акулова, однако, отнюдь не устраивает такой скромный успех, он хочет убедить всех, что его формулу, являющуюся, по его мнению, одним из важнейших достижений цепной теории, у него заимствует Н. Н. Семенов и его сотрудники. Вот соответствующая цитата из его дискуссионной статьи [1] (стр. 1042).

«Следуя Н. Н. Семенову, его сотрудники широко прибегают к заимствованию основных результатов других авторов без указания первоисточника и приписывают Н. Н. Семенову чужие результаты. Взятые из работ других авторов формулы выдаются за крупные достижения».

«А. Б. Налбандян и другие [9] заимствуют только эту вторую формулу (т. е. формулу Акулова), выдавая ее за свое достижение, вопреки действительным фактам. Эта формула была мною опубликована в 1943 г., а А. Б. Налбандяном позже— в 1944 г. Следует, кроме того, отметить, что сотрудниками Н. Н. Семенова был заимствован и отмечался как последнее достижение только частный случай нашей формулы, применительно к низким давлениям. Между тем установленная нами общая формула дает ход периода индукции не только в области низких, но и высоких давлений, что имеет большое практическое и принципиальное значение. Эта общая формула в работах сотрудников Н. Н. Семенова замалчивается. Одностороннее, необъективное освещение научных результатов ведет неизбежно к дезориентации инженеров-практиков, которым необходимы формулы, охватывающие область высоких давлений».

Из всего сказанного мной выше видно, что приведенные цитаты все целиком не соответствуют истине, однако наиболее вредна последняя фраза, ибо она совершенно дезориентирует инженеров-практиков. Все дело в том, что интересующие инженеров смеси моторного топлива с воздухом вообще не имеют никаких трех пределов воспламенения, но имеют лишь один предел, и потому формула Акулова с тремя корнями к ним вообще не может быть применена. Мало того, и этот один предел имеет явно тепловую природу, и потому период индукции для этого случая выразится существенно иными зависимостями.

Повидимому, главной своей заслугой в области теории периода индукции Н. С. Акулов считает результаты, изложенные в § 10 его книги 1951 г. [2] под названием «Основной метод определения периода индукции». В § 9 своей книги он критикует мой метод, считая его недостаточным. Однако Н. С. Акулов [77] пользуется той же системой дифференциальных уравнений (11) кинетики, что и я в моих более ранних работах [69,70], (1939—1943 гг.). Я решаю вековое уравнение в частном предположении, что один из активных центров, например первый, превращается гораздо более медленно, чем все другие. При этом положительный корень оказывается малым и равным $\lambda = \frac{D_0}{D_{11}} = \frac{A_0}{A_1}$, где $A_0$— детерминант из коэффициентов линейных уравнений, обозначенный в моей работе через $D_0 = a_1a_2a_3\Delta_0$, а $A_1$— соответствующий минор, обозначенный в моей работе через $D_{11} = a_2a_3\Delta_{11}$. Н. С. Акулов решает то же вековое уравнение, делая заранее предположение, что положительный корень мал, и получает для $\lambda = \frac{1}{\tau} = \frac{D_0}{\Sigma D_{ii}}$ (где $i=1, 2, 3$) или в обозначениях Н. С. Акулова $\lambda = \frac{A_0}{\Sigma A_i}$, что отличается от моего выражения лишь тем, что в знаменателе стоит не один минор, но сумма миноров. При этом он считает, что его выражение в противоположность моему годится при любых $a_i$, в частности когда все $a_i$ одного порядка, т. е. все центры превращаются с одинаковыми скоростями. Но дело в том, что основное условие Н. С. Акулова — малость положительного корня — выполняется в этом общем случае, только если $A_0$ мало, т. е. совсем вблизи нижнего или верхнего предела. Между тем он пользуется этим выражением для любых точек внутри полуострова воспламенения, что недопустимо, ибо там $A_0$ уже отнюдь не мало, а поэтому и $\lambda$ будет вовсе не мало. Но если $\lambda$ не мало, то в вековом уравнении нельзя отбрасывать члены, где $\lambda$ входит в степени выше первой, и тогда решение Н. С. Акулова делается просто неверным. Таким образом, формула Акулова $\lambda = \frac{A_0}{\Sigma A_i}$ для случая, когда все $a_i$ одного порядка, годится только совсем вблизи пределов, в то время как моя формула при условии $a_1 \ll a_2$ и $a_3$ применима во всей области между пределами.

Посмотрим теперь, какой смысл имеет формула $\lambda = \frac{A_0}{\Sigma A_i}$ применительно к наиболее распространенному в кинетике случаю $a_1 \ll a_2 < a_3 < \ldots < a_n$. Обозначим отношение $\frac{a_1}{a_2} = \varepsilon \ll 1$. Тогда из характеристического уравнения для $\lambda$, приведенного в статье

Семенова 1943 [69] или, например, в книге Акулова [2] (стр. 64) $(-\lambda)^n + \ldots \ldots + \sum A_{ij}\lambda^2 - \sum A_i\lambda + A_0 = 0$ *, непосредственно вытекает, что формула Семенова $\lambda = \frac{A_0}{A_1}$ есть правильное первое приближение по $\varepsilon$, как вблизи пределов, так и между ними. Так как $A_i \sim \varepsilon\,(i \geqslant 2)$, то формула Акулова отличается от формулы Семенова фактически поправочным членом порядка $\varepsilon^2$. Но легко видеть, что этот поправочный член Акулова не является правильным вторым приближением по $\varepsilon$, так как члены порядка $\varepsilon^2$ возникают и при учете слагаемого $\sum A_{ij}\lambda^2$ в той части уравнения, которую отбрасывает Акулов. Например, для случая двух активных центров формула Акулова может быть записана, с точностью до членов порядка $\varepsilon^2$, в виде $\lambda = \frac{A_0}{A_1}\left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right)$, в то время как истинный вид уточненной формулы, дающей правильное второе приближение по $\varepsilon$, таков:

$$\lambda = \frac{A_0}{A_1}\left(1 - \frac{A_2}{A_1} + \frac{A_0}{A_2}\right).$$

Таким, образом уточнение формулы Семенова для периода индукции, которое пытается дать Н. С. Акулов, является неверным.

Таково объективное положение с работами Акулова по периоду индукции.

### 3. О третьем пределе воспламенения

Переходим к работам Акулова по цепной теории третьего предела воспламенения.

Могут быть две причины самовоспламенения — возникновение тепловой лавины (тепловой взрыв) и возникновение цепной лавины (цепное воспламенение). В первом случае быстрый рост скорости реакции целиком определяется тепловыделением и температурной зависимостью скорости реакции. Во втором — он в основном определяется разветвляемостью цепи и отсюда размножением активных частиц.

Тепловой взрыв может иметь место в системах, которые реагируют и не по цепному механизму, например по механизму простой мономолекулярной реакции (взрыв азометана, метилнитрата и пр.). Только тепловой взрыв возможен также в реакциях с неразветвленными цепями ($H_2 + Cl_2$, $H_2 + Br_2$ и т. д.). В обоих случаях взрыв, как правило, наступает с малой задержкой во времени. Во всех этих случаях существует всего один предел теплового воспламенения по давлению (рис. 9). Этот предел падает с повышением температуры, причем падение это определяется суммарной энергией активации реакции. Высота предела меняется в зависимости от условий теплоотдачи из газа в стенки сосуда. По этой причине тепловой предел растет с уменьшением диаметра сосуда.

Для возникновения теплового самовоспламенения необходимо, чтобы скорость медленной реакции достигла хотя и очень небольшого, но совершенно определенного значения. Если скорость при данных $p$ и $T$ меньше этого значения, то тепловое равновесие не нарушается, и взрыва нет. Как только достигается это критическое значение скорости (разное для различных реакций, и разное для одной и той же реакции при разных условиях теплоотвода, т. е. формы и размера сосуда), тепловое равновесие нарушается и происходит тепловой взрыв. Это и определяет положение предела в координатах $p$ и $T$.

Тепловой механизм воспламенения характерен и для цепной реакции с вырожденным разветвлением. Скорость реакции в этом случае медленно автоускоряется до некоторого максимального значения, после чего скорость начинает падать. Воспламенение возникает, когда максимальная скорость достигает критического значения, обеспечивающего возникновение теплового взрыва. В этом случае тепловой взрыв возникает с большой задержкой во времени, соответствующей времени автоускорения реакции до максимума скорости [41, 78]. При давлении выше предельного задержка естественно убывает, так как критическая скорость достигается раньше, чем максимальная скорость. Такого рода механизм взрыва имеет место в реакциях окисления углеводородов, в реакции распада $Cl_2O$ и многих других случаях. Теория теплового взрыва была дана советскими учеными в период 1928—1941 гг.

Н. С. Акулов в своей книге и статьях совершенно игнорирует этот наиболее распространенный механизм воспламенения. Он неправильно считает, что всякое воспламенение носит цепной характер. На самом же деле цепное воспламенение характерно только для типичных цепных разветвленных реакций ($H_2 + O_2$, $CO + O_2$, $P_4 + O_2$, $CS_2 + O_2$, распад $NCl_3$ и т. д.).

Далее Н. С. Акулов считает, что для всех реакций воспламенения характерно наличие трех пределов. Как мы видели, это — не так. Весьма вероятно, что суще-

* $A_i$ — миноры, получающиеся вычеркиванием в детерминанте $A_0$ $i$-й строчки и $i$-го столбца; $A_{ij}$ — миноры, получающиеся вычеркиванием $i$-й строчки и $j$-го столбца.

ствуют даже разветвленные цепные реакции, для которых характерен лишь один нижний цепной предел самовоспламенения, определяемый конкуренцией разветвления цепи и обрыва ее на стенках сосуда. Часто встречается случай двух пределов цепного самовоспламенения, когда область самовоспламенения представляет собой вытянутый полуостров. Причина верхнего предела заключается в обрыве цепей в объеме в результате тройных соударений типа $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$. Наконец, встречается всего несколько случаев, когда имеются три предела самовоспламенения, соответствующие области самовоспламенения, изображенной на рис. 10.

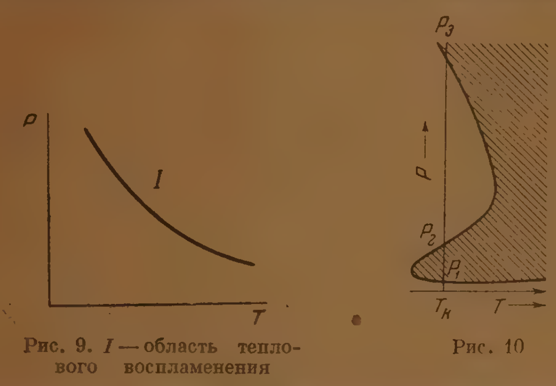



Рис. 9. $I$ — область теплового воспламенения

Рис. 10

С нашей точки зрения, третий предел обычно имеет тепловую природу и связан с реакцией, идущей выше верхнего предела и нормально возрастающей с давлением и температурой. В тех случаях, когда выше верхнего предела реакция практически не идет (окисление силана [59] и фосфина [79]), не наблюдается и третий предел. Если же реакция идет с малой, но измеримой скоростью, наблюдается и третий предел (окисление $H_2S$ [74] и $H_2$ [80]). Такова наша теория теплового взрыва и цепного самовоспламенения.

Льюис [81] высказал иной взгляд на третий предел в разветвленных цепных реакциях в применении к частному случаю окисления водорода. Он считает, что в случае реакции $H_2 + O_2$ единый механизм реакции способен объяснить все три предела, как явление цепного взрыва. Я показал, однако, что, вообще говоря, правильный вывод Льюиса приводит к третьему цепному пределу лишь при определенных предположениях о константах скоростей элементарных реакций и в определенных условиях обрыва цепи на стенках. В. В. Воеводский и В. А. Полторак [82] показали, что взрыв $H_2 + O_2$ на третьем пределе в обычных условиях чисто тепловой. Однако им удалось получить и цепной взрыв в специальных условиях промывки сосуда раствором KCl. Теория третьего предела Льюиса является частной теорией реакции $H_2 + O_2$ и не может быть обобщена на другие реакции с разветвленными цепями. Н. С. Акулов же пытался создать как раз общую цепную теорию третьего предела. Прежде чем переходить к ее изложению, мы должны остановиться на тех уравнениях пределов, которыми пользовался Н. С. Акулов.

Как уже было сказано выше, в 1939 г. [70] и более полно в 1943 г. [69] нами рассмотрена довольно общая система кинетических уравнений цепной теории (11) которая позволила записать уравнения пределов в такой форме:

$$D_0 = 0 \qquad \text{или} \qquad \Delta_0 = 0,$$

где

$$D_0 = \begin{vmatrix} -(a_1 + a_1') & L_{12}\, a_2 & L_{13}\, a_3 \\ L_{21}\, a_1 & -(a_2 + a_2') & L_{23}\, a_3 \\ L_{31}\, a_1 & L_{32}\, a_2 & -(a_3 + a_3') \end{vmatrix} = a_1 a_2 a_3 \Delta_0,$$

и (13)

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} -A_1 & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & -A_2 & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & -A_3 \end{vmatrix}, \quad A_i = 1 + \frac{a_i'}{a_i},$$

где $L$ в большинстве случаев единица или нуль, или близкое к этим значениям число. Каждая константа $a_i'$ есть суммарная константа обрыва цепей. В нее входят константы: $a''$ — константа обрыва на стенках и $a'''$ — константа обрыва в объеме. Выражение для константы $a''$ было давно известно, как для случая чисто диффузионного, когда радикал цепи при встрече со стенкой захватывается ею с достаточно большой вероят-

ностью $\varepsilon$, так и для случая кинетического, когда $\varepsilon$ мало. Например, в статье 1939 г. [83] (стр. 1764) мы даем в первом случае для $a''$ выражение $\frac{c_1}{pd^2}$, во втором $\frac{\varepsilon u}{d} = \frac{c_2}{d}$. Здесь $p$ — давление, $d$ — диаметр сосуда, $c_1$ — значение коэффициента диффузии при $p = 1$, $u$ — скорость теплового движения.

Применим уравнения к частному случаю реакции $H_2 + O_2$.

$$1.\ H + O_2 \rightarrow OH + O.$$

$$2.\ OH + H_2 \rightarrow H_2O + H.$$

$$3.\ O + H_2 \rightarrow OH + H$$

$$1''.\ H + \text{стенка}.$$

$$1'''.\ H + O_2 + (M) \rightarrow HO_2 + (M).$$

Допустим, что атом Н захватывается стенкой с большей вероятностью. Тогда

$$a_1 = k_1(O_2); \quad a_2 = k_2(H_2); \quad a_3 = k_3(H_2); \quad a_1' = a_1'' + a_1''' = \frac{c_1}{pd^2} + k'''(O_2)(M);$$

$$L_{12} = L_{21} = L_{13} = L_{31} = 1; \quad L_{23} = L_{32} = 0; \quad A_1 = 1 + \frac{a_1'}{a_1}; \quad A_2 = 1; \ A_3 = 1,$$

и, следовательно, уравнение пределов

$$\Delta_0 = 2 - A_1 = 1 - \frac{a_1'}{a_1} = 1 - \frac{a_1'' + a_1'''}{a_1} = 0$$

или

$$a_1 - a''_1 - a'''_1 = 0.$$

Так как $a_1 = k_2(H_2) = bp$; $a_1'' = \frac{c_1}{pd^2}$; $a_1''' = fp^2$, то получим $bp - fp^2 - \frac{c_1}{pd^2} = 0$ или $p^3 - \frac{bp^2}{f} + \frac{c_1}{fd^2} = 0$, или

$$p^3 - Ap^2 + B = 0, \tag{14}$$

где $B$ обратно пропорционально $d^2$.

Это и есть то самое уравнение пределов, которое было получено мной в 1934 г. [5] и теоретически выведено в моей книге «Цепные реакции» (стр. 322) без применения детерминантов, но по существу тем же путем, на основе тех же идей.

Уже из этого видно, что предложенное мной в 1939—1943 гг. уравнение пределов в виде $\Delta_0 = 0$ или $D_0 = 0$ отнюдь не является каким-то новым открытием,— это математическое выражение старой нашей идеи в более общей и четкой форме. На самом деле те же результаты могут быть получены при непосредственном решении вопроса вероятностным методом, который я привел в своей книге 1934 г.

Указанным выше моим уравнением пределов $D_0 = 0$ пользуется в дальнейшем Н. С. Акулов [2]. Все, что он изменил в нем, — это всего лишь обозначения. Действительно он в своей книге 1951 г. [2] пользуется уравнением пределов в виде:

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} + \lambda_1 D_1 & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} + \lambda_1 D_2 & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} + \lambda_1 D_3 \end{vmatrix} = 0,$$

где $-\lambda_1 D_i = \frac{\sigma_{0i}}{R_0}$ в случае, когда $\varepsilon$ мало, и $-\lambda_1 D_i = \frac{aD_i}{R_0^2}$, когда $\varepsilon$ велико (чисто диффузионный случай); $R_0$ — радиус сосуда. Как мы видим, уравнение то же самое, что и мое, и отличается лишь обозначениями. Действительно, определитель обозначен $A$ вместо $D_0$; $a_{11} + \lambda_1 D_1 = a_{11} - \frac{\sigma_{0i}}{R_0}$ то же, что у меня $-(a_1 + a_1')$. Как уже было сказано, $a_1'$ является константой составной, учитывающей все виды обрыва цепи как в объеме, так и на поверхности, причем константа обрыва на поверхности (в моем

обозначении $a''$), как было указано, выражается через $\frac{c_2}{d}$ при малых $\varepsilon$ и $\frac{c_1}{d^2}$ при больших $\varepsilon$, а в обозначениях Н. С. Акулова $\frac{\sigma_{0i}}{R_0}$ и $\frac{aD_i}{R_0^2}$.

Так как диаметр $d$ равен двум радиусам, то выражения мое и Н. С. Акулова таким образом оказываются идентичными. Можно усмотреть различие лишь в том, что у Н. С. Акулова коэффициенты $a_{ij}$ написаны в более общей и неопределенной форме, не дающей возможности применения этих уравнений к анализу опытных данных. Полную идентичность моей формулы 1939—1943 гг. [70, 69] и формулы Акулова 1947—1952 гг. можно видеть из соответствующего уравнения в его книге. Например, на стр. 216 [2] он пишет такое выражение для

$$A = \begin{vmatrix} -b_1 & b_2 & b_3 \\ \varkappa_1 b_1 & -\left(\sigma_2' + b_2\right) & 0 \\ 0 & b_2 & -\left(\sigma_3' + b_3\right) \end{vmatrix} = 0.$$

Если заменить его $b$ на $a$, $\varkappa$ на $L_2$, $\sigma_2'$ на $a_2'$ и $\sigma_3'$ на $a_3'$, то мы получим в точности частный случай моего определителя.

Между тем Н. С. Акулов в статье [84] на стр. 430 пытается представить дело в ложном свете. Он без всякого на то основания пишет, что наше уравнение недостаточно и «не может быть применимо для построения цепной теории горения, в частности для расчета пределов, так как не учитывается движение активных частиц в пространстве, гибель и рождение их на стенках». Он старается убедить читателя, что он впервые учел обрыв на стенках сосуда. Мало того, он еще упрекает меня в том, что я без ссылок на него — Акулова — пользуюсь этим мной написанным уравнением, и прямо говорит в дискуссионной статье [1], что я якобы пользуюсь его уравнением от своего имени.

Ну хорошо, пусть бы Акулов писал от своего имени наши уравнения, но, когда Акулов начинает порочить наши уравнения и превозносить свои, которые ничем кроме обозначений от наших не отличаются, да еще требует, чтобы при пользовании этими нашими уравнениями мы на него ссылались, это уже превосходит все границы. А это он делает не только в статье [84], но и в дискуссионной статье [1]. На стр. 1042 Акулов пишет, что Семенов и его сотрудники «широко прибегают к заимствованию основных результатов других авторов без указания первоисточника». Мы видим, какова цена таким заявлениям.

Н. С. Акулов пытался применить указанные уравнения для получения общей теории третьего предела, как предела цепного характера, определяющегося тем же единым механизмом реакции, что и первой и второй пределы. Первая такая попытка сделана была им в 1945 г. [77]. Он утверждал, что полученное им кубическое уравнение для предела имеет три корня, отвечающих трем пределам воспламенения, и прекрасно согласуется с опытом. Я показал, однако, в статье 1951 г. [85], что исследование уравнения приводит к тому, что два из трех корней всегда или отрицательны или мнимы (т. е. есть лишь один предел) и что совершенно непонятно, как такое уравнение согласно утверждению Акулова удовлетворяет опыту, где есть два или три предела.

Акулов в ответной статье (1952 г. [84]) признал, что в 1945 г. им была действительно сделана ошибка и что, следовательно, он оперировал с несуществующими корнями уравнения. Он заявляет, однако, что ошибка эта была учтена в 1946 г. [86], где была дана новая схема, получено новое уравнение такого же типа: $a_3p^3 - a_2p^2 + a_1p - a_0 = 0$, но коэффициенты которого удовлетворяют условию

$$\eta = \frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} > 9,$$

определяющему возможность существования трех положительных вещественных корней. Акулов пишет в этой своей статье 1952 г. [84], что

$$\eta = \frac{2\alpha_0 k_1'' + (2\alpha_4 - 1) k_1'' - k_1'}{k_1' - k_1''(2\alpha_4 - 1)}; \tag{15}$$

в случае близости $k''_1(2\alpha_4 - 1)$ к $k'_1$ возможны сколь угодно большие значения $\eta$. Он указывает, что его статья 1946 г. [86] осталась мне видимо неизвестной.

Действительно я пропустил эту статью. Однако, ознакомившись с ней, я убедился, что в ней отсутствует всякое упоминание об ошибках в статье 1945 г. и отсутствуют попытки исправить эту ошибку путем доказательства наличия трех положительных корней. Вопрос о значениях корней вообще не поставлен в статье. Никакой формулы (15) в статье не приводится. Изложенное там на стр. 417 решение вообще не приводит к указанной формуле. К тому же рассмотрение на стр. 417 вопроса о коэффициен-

тах двумя разными методами приводит Н. С. Акулова к различным результатам. Выписанные уравнения не соответствуют принятой в статье схеме реакции. Таким образом, разобраться в этой статье очень трудно. Возможно, это является следствием очень большого числа опечаток и что в действительности формула может быть строго получена из выбранной схемы реакции.

Однако нет решительно никаких оснований утверждать, что Н. С. Акулов в 1946 г. [86] понял ошибку статьи 1945 г. [77], иначе совершенно непонятно, почему он на стр. 124—125 своей книги 1951 г. [2] вновь дает уравнение, не имеющее трех положительных корней, и вопреки действительности пишет, что «было показано, что эти уравнения имеют три действительных положительных корня».

Выписываю это уравнение:

$$-\sigma_2\sigma_3 + R_0(\varkappa - 1)\sigma_3 k_{02} e^{-E_2/RT}\gamma c - \sigma_2 k_{03} R_0 (1-\gamma) c^2 +$$

$$+ R_0^2 (2\varkappa - 1) k_{03} k_{02} (1-\gamma) e^{-E_2/RT}\gamma c^3 = 0.$$

Отсюда $\eta = \frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} = \frac{\varkappa - 1}{2\varkappa - 1}$. Величина $\varkappa - 1$ не может быть отрицательна, поскольку при $\varkappa < 1$ не будет соблюдаться знакопеременность членов уравнения, что означает отсутствие трех положительных корней. Но если $\varkappa > 1$, то $\eta < 1$, так как $\varkappa - 1 < 2\varkappa - 1$, но это означает, что трех положительных корней уравнения вообще быть не может, вопреки утверждению Акулова.

Посмотрим теперь, в каких случаях формула (15) обеспечивает возможность существования трех положительных корней, удовлетворяющих опыту. Анализ этого вопроса сделан В. В. Воеводским.

Заметим, что

$$\eta = \frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} = \frac{(c_1c_2 + c_1c_3 + c_2c_3)(c_1 + c_2 + c_3)}{c_1c_2c_3},$$

где $c_1$, $c_2$, $c_3$ — три корня, отвечающих значениям первого, второго, третьего пределов. Из опыта следует, что при температуре, отвечающей приблизительно середине мыса полуострова $c_1 : c_2 : c_3 \sim 1 : 15 : 75$. Отсюда для того, чтобы удовлетворить опытным данным, $\frac{a_1 a_2}{a_0 a_3}$ в формуле (15) должно составить величину порядка 100. Итак

$$\eta = \frac{2\alpha_0 + (2\alpha_4 - 1) - \frac{k_1'}{k_1''}}{\frac{k_1'}{k_1''} - (2\alpha_4 - 1)} \text{ должно быть } > 100.$$

Вместе с тем $k_1'/k_1''$ должно быть $> (2\alpha_4 - 1)$. Возьмем какой-либо частный случай, например $\alpha_4 = 1$ и $\alpha_0 = 1$. Тогда значение $\frac{k_1'}{k_1''}$ будет определено неравенством

$$\frac{103}{101} = 1{,}02 > \frac{k_1'}{k_1''} > 1.$$

Таким образом, явление трех пределов возможно лишь в том случае, если $\frac{k_1'}{k_1''}$ лежит в очень узких пределах, составляющих 2% от некоторого значения (в данном случае единицы).

Заметим, что величина $\lambda = \frac{k_1'}{k_1''}$ определяет отношение скорости гибели атома кислорода на стенке к скорости реакции атома кислорода с адсорбированными на стенке молекулами $H_2S$. Таким образом, в зависимости от условий реакции, в частности, материала и даже состояния стенок сосуда $\lambda$ может принимать любые значения. Между тем три предела возможны, только если $\lambda$ лежит в указанных пределах. Вероятность того, что для какой-либо данной системы $\lambda$ окажется реально в этих узких пределах фактически равна нулю, так как константы $k_1'$ и $k_1''$ совершенно независимы по существу теории. И, мало того, если бы она оказалась лежащей именно в этих пределах, то малейшее изменение в состоянии стенок сосуда, не говоря уже об изменении материала стенки, приводило бы к тому, что $\lambda$ выходила бы из указанных пределов, в результате чего второй и третий пределы исчезали бы, и оставался один нижний предел. Ничего подобного, конечно, на опыте не случается. Из

всего сказанного ясно, что работа 1946 г. столь же несостоятельна, что и работа 1945 г., и обе они не дают теории не только третьего, но и второго предела.

Совершенно тем же недостатком страдает и теория третьего предела, данная Акуловым на стр. 215—218 его книги 1951 г. [2]. Все расчеты здесь ведутся так, что опять получается уравнение, не имеющее никогда трех положительных корней. Однако затем добавлено 9 строк, которые, очевидно, появились в корректуре после ознакомления с результатами моей критической статьи [85]. В этих строках вводятся в схему дополнительно две весьма малоправдоподобные реакции, в результате чего отношение $\eta = \frac{a_1 a_2}{a_0 a_3}$ делается равным $\eta = \frac{[(1+\alpha)\varkappa - 1]}{(1+\beta)\varkappa - 1}$, каковое при $\beta < \alpha$ может оказаться больше 9 ($\alpha$ и $\beta$ — вероятности, т. е. величины $< 1$). Дополнительным является условие $(1+\beta)\varkappa - 1 > 0$. Заметим, что величины $\alpha$, $\beta$ и $\varkappa$ совершенно не зависят друг от друга, это — независимые кинетические константы. Чтобы удовлетворить опытным значениям трех пределов, должно иметь место неравенство $\eta > 100$. Пусть механизм реакции таков, что $\beta$ и $\alpha$ имеют какие-то определенные значения, например, $\beta = 0{,}2$ и $\alpha = 0{,}6$. Тогда три предела будут существовать при таких значениях, которые удовлетворяют неравенству

$$\frac{1}{1{,}2} < \varkappa < \frac{1}{1{,}195} .$$

Таким образом $\varkappa$ должно лежать в области $\varkappa \sim 0{,}833$ и может варьировать в пределах 0,5% от этой величины. Так как $\varkappa$ для разных случаев может иметь то или иное значение от 0 до 1 — 1,5, то вероятность того, что она окажется для какой-либо данной реакции в указанных пределах, составит менее 5/1000. Так как практически такое совпадение невозможно, то и теория трех пределов Н. С. Акулова не состоятельна. Ведь даже, если бы случилось такое невероятное событие, то малейшее изменение стенок сосуда ликвидировало бы наличие второго и третьего пределов, ибо константа $\beta$ определяется по Н. С. Акулову адсорбцией сероводорода.

Таким образом приходим к заключению, что теория трех пределов Н. С. Акулова оказалась полностью несостоятельной. Поэтому утверждение Н. С. Акулова [1] (см. стр. 1044 его дискуссионной статьи), что я неправильно дискредитирую работы Акулова, передаю приоритет теории третьего предела Льюису, который, по Акулову, дал несостоятельную теорию, не пригодную для расчета реальных цепных процессов, и что ему, Акулову, «в результате строгого расчета цепной схемы впервые удалось не только дать теорию третьего предела, но, что особенно важно, теорию и уравнение всех трех пределов, их взаимосвязи», неверно от начала до конца. Мы считаем, что третий предел имеет чаще всего тепловую природу, и именно этой общей теории, развитой школой ИХФ, мы и придерживаемся. Точку зрения Льюиса и Акулова, согласно которой третий предел имеет цепную природу, я считаю в общем случае неверной. Во всяком случае до настоящего времени нет такой общей цепной теории третьего предела. Попытка Акулова создать общую цепную теорию третьего предела оказалась несостоятельной. Частная попытка Льюиса применительно к реакции $H_2 + O_2$ хотя и правильна, но, как показали В. В. Воеводский и В. А. Полторак экспериментально [82], а теоретически Воеводский в 1946 г. [87] и Н. Н. Семенов в статье [85], приводит к цепному воспламенению лишь при определенных искусственно созданных условиях (промывка стенок KCl) и отнюдь не может быть распространена на другие реакции.

Таково объективное состояние вопроса с третьим пределом воспламенения.

## 4. О теории распространения пламени

Последний вопрос, который рассматривает Н. С. Акулов, — это вопрос распространения пламени. В своей книге [2] Н. С. Акулов подробно рассматривает распространение пламени как изотермическую диффузию в пространстве активных центров реакционной цепи. В. В. Воеводским было показано, что в этих изотермических условиях воспламенение будет возникать в разных точках сосуда одновременно, и потому нельзя говорить о каком-либо изотермическом распространении пламени для объемной разветвленной цепной реакции. Все интересные для практики случаи распространения пламени связаны с горячими пламенами, т. е. с резкой неизотермичностью процесса, где явления нагрева холодного газа от горячей зоны имеют фундаментальное значение.

В книге Н. С. Акулова [2] этому вопросу посвящена глава 7. Однако в этой главе нет абсолютно ничего конкретного, чем можно было бы воспользоваться для понимания явления. Сам Акулов пишет по этому вопросу (стр. 177), что «дальнейший анализ этой исключительно интересной и важной проблемы выходит, однако, за пределы задач, поставленных в данной монографии».

Таким образом, он сам признает, что в его работах не дана теория распространения горячих пламен. Надо сказать, однако, что задача довольно полно решена в работах Я. Б. Зельдовича [88—91] и Д. А. Франк-Каменецкого [82], на которые Н. С. Акулов совершенно не ссылается. Однако, далее в § 53 Н. С. Акулов пытается

приближенно рассмотреть эту задачу, исходя из весьма грубого и недоказанного предположения о том, что процесс горения можно рассматривать как изотермическое распространение реакции, протекающей при некоторой промежуточной температуре, между температурой холодного газа и температурой зоны. Такое приближение совершенно незаконно для горячих пламен, которые только и интересны с точки зрения практики. Таким образом, никакой теории распространения пламени Н. С. Акулова не существует.

При этих неверных рассуждениях Н. С. Акулов приходит к выводу, что имеются три предела распространения горячего пламени, повторяющих три предела воспламенения. Это, конечно, совершенно неверно теоретически и, понятно, противоречит опыту. Есть лишь один нижний предел распространения горячего пламени. Если бы было иначе, то в области давлений между вторым и третьим пределом можно было бы безопасно зажигать спичку в гремучей смеси, в то время как хорошо известно, что нет и не может быть такой области давлений выше нижнего предела распространения, где спичка не подожгла бы гремучую смесь, да и вообще всякую горючую смесь.

Мы видим, что в области математической теории цепных реакций Н. С. Акулов сделал несколько ошибочных работ (теория автогенезиса, теория трех пределов воспламенения, теория распространения пламени) несколько работ, практически повторяющих работы предшествующих авторов, и несколько работ, содержащих небольшие уточнения ранее существовавшей теории.

* * *

Статья Н. С. Акулова носит громкое название «За передовое направление в развитии учения о химическом превращении». Естественно, читатель хочет понять, в чем же это передовое направление заключается. Само собой разумеется, что никакого ответа на свой вопрос читатель не находит в этой статье по той простой причине, что никаких новых теоретических взглядов у Акулова нет и, следовательно, нет и никаких прогнозов дальнейшего развития цепной теории. Всего одну страницу посвящает Акулов изложению развития учения о цепных реакциях за последние 10 лет. Он не смог ничего сказать об этом периоде, кроме неправильного утверждения будто его теория автогенезиса принесла большую пользу инженерам-двигателистам.

На самом же деле цепная теория за последние 10—15 лет прошла большой путь в направлении конкретизации и, я бы сказал, химизации своих основных общих представлений. В настоящее время цепная теория стоит перед новым, пожалуй, наиболее важным этапом своего развития, заключающимся во вскрытии истинного химического содержания цепных реакций, в установлении связи цепных реакций с основными общими положениями теории строения А. М. Бутлерова, во вскрытии всех возможностей, которые заключены в теории цепных реакций для развития теоретической химии, а значит и для химической промышленности.

Всякому ясно, что в настоящий момент, после исторических решений XIX съезда КПСС, вопросы дальнейшего планирования науки приобретают исключительную важность. Всякого рода ошибки в этом дальнейшем планировании принесут вред быстрому завоеванию нашей наукой первого места в мире. Основной вред работ Н. С. Акулова я вижу в том, что они сбивают цепную теорию с генерального пути ее развития и ведут ее в тупик бессодержательных общих формулировок и часто неверных математических абстракций. Работы Н. С. Акулова, особенно его книга 1951 г. [2], характеризуются стремлением направить науку в область чрезмерно общих рассуждений, уводящих от анализа конкретности и специфики явлений, а следовательно, и от создания физически и химически обоснованных теорий явлений природы. Такие представления, как возбужденная молекула вообще, циклические реакции вообще, пределы вообще и т. п., уводят нас в область голой символики, где термины и символы начинают доминировать над физическим содержанием. Стиль научных работ Н. С. Акулова в области химической кинетики характеризуется формальным отношением к науке, отсутствием желания найти физический смысл в его теоретических построениях, отсутствием серьезного всестороннего анализа полученных результатов, игнорированием подавляющего числа опытных фактов, а подчас даже и несерьезным отношением к науке.

Последнее проявляется во многом; так, например, из его книги 1951 г. [2] читатель может узнать, что изотоп $_4Be^5$ оказывается, по Акулову, «сравнительно устойчивым изотопом» являющимся для рассматриваемого им цикла ядерных реакций «конечным продуктом» (стр. 265 [2]) (в то время как на самом деле он существует не более чем $10^{-15}$ сек.), или что в пламени бунзеновской горелки скорость нормального распространения пламени оказывается равной скорости потока газов в трубке горелки, а не составляющей потока газа в направлении, перпендикулярном к поверхности конуса пламени (как это имеет место в действительности) (стр. 235 [2]), или что во взрывчатом газе можно безопасно зажечь спичку, если начальная температура смеси достаточно низка, чего, конечно, на самом деле делать никак нельзя (см. рис. 10, стр. 240 и его обсуждение на стр. 240 [2]). Сюда относится совершенно недопустимое обращение с математикой в «выводах» Акуловым уравнения автогенезиса (см. стр. 16—18 в его книге 1940 г. [23] и стр. 71—83 книги 1951 г. [2]), не говоря уже о полной путанице в обозначениях, доходящих до того, что понять его делается невозможным

(см., например, стр. 78 книги 1951 г., где, если верить обозначениям Акулова, $x^*$ — концентрация, $\frac{dx^*}{dt}$ — производная $x^*$, но если это так, то конечная формула Акулова (13, 11) не получается из формул (13,7) и (13,9), если не вводить дополнительно ненужного для интегрирования соотношения (13,6). Сюда относится отсутствие физического смысла понятия возбужденных частиц, так как возбужденными Н. С. Акулов считает, например, молекулы, получающиеся при реакциях, идущих с затратой энергии (см., например, рассуждение на стр. 76 книги Н. С. Акулова 1951 г. [2] и сноску на стр. 77). Сюда относится полный произвол в приписывании Н. А. Шилову формул, рассуждений (иногда вообще неверных), которых нет в работах Н. А. Шилова и которые на самом деле принадлежат Н. С. Акулову. Сюда же относится также полное игнорирование или незнание основных опытных фактов при развитии Н. С. Акуловым его «математических теорий». Н. С. Акулову совершенно безразлично, отвечает ли всей сумме фактов его теория, или нет.

Подобное несерьезное отношение к науке мы встречаем и в дискуссионной статье Н. С. Акулова [1]. Во-первых, отлично зная, что его «теория автогенезиса» страдает неизлечимыми пороками, Н. С. Акулов даже не упоминает о них и вновь пропагандирует эту лженаучную «теорию», дезориентируя, таким образом, нашу науку. Во-вторых, Акулов, зная, что его теория третьего предела воспламенения наталкивается на совершенно определенные затруднения, о них даже не упоминает. Он знает также, что моторное топливо в смеси с воздухом вообще не обнаруживает трех пределов (по давлению) воспламенения и, несмотря на это, утверждает, что его теория трех пределов воспламенения якобы необычайно важна для инженеров-двигателистов.

Подобный стиль научного исследования мне кажется в корне неправильным.

Обязанность советского ученого — все свои силы отдавать построению материалистической объективной науки, искать те пути прогрессивного развития ее, которые наиболее быстро приведут к занятию советской наукой первого места в мире.

Работа Акулова в области химической кинетики не отвечает этому требованию

Поступила
20.III.1953

## ЛИТЕРАТУРА


1. Н. С. Акулов, Журн. физ. химии, 26, 1040, 1952.
2. Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, Гостехтеориздат, М.—Л., 1951.
3. А. Н. Бах, ЖРФ-ХО, 29 373, 1897.
4. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, М., 1905.
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
6. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 20, 673, 1951.
7. Н. Н. Семенов, Общее собрание Академии наук СССР 14—17 октября 1944 г. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 110.
8. Юбилейный сборник, посвященный тридцатилетию Великой Октябрьской социалистической революции М.—Л., 1947, стр. 491.
9. Д. В. Алексеев, О взрывном разложении ацетилена, Извест. Педагогич ин-та им. Шелапутина, кн. IV, 1915.
10. Christiansen, Kramers, Zs. phys. Chem., 104, 451, 1923.
11. Н. С. Акулов, ДАН, 39, 204, 239, 1943.
12. Ю. Б. Харитон, З. Вальта, Z. f. Phys. 39, 547, 1926.
13. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, ч. физ. 58, 329, 1926.
14. Н. Н. Семенов, Z. f. Phys. 46, 109, 1927.
15. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, 60, 241, 271, 533, 539, 1928.
16. Н. Н. Семенов, Ю. Н. Рябинин, ЖРФХО, ч. физ. 60, 361, 1928.
17. М. В. Поляков, Naturwiss. 16, 131, 1928.
18. Н. Н. Семенов, Z. phys. Chem. B-2, 161, 1929.
19. Н. Н. Семенов, Chem. Rev. 6, 347, 1929.
20. А. А. Ковальский, Z. phys. Chem. B-4, 288, 1929.
21. А. Трифонов, Z. phys. Chem. B-6, 118, 1929.
22. В. Н. Кондратьев, ЖРФХО, ч. физ. 61, 477, 1929.
23. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 1, 3, 368, 1930.
24. Д. Копп, А. А. Ковальский, А. В. Загулин, Н. Н. Семенов, Журн. физ. хим., 1, 263, 1930.
25. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук. 10, 191, 347, 1930.
26. А. А. Ковальский, Z. phys. Chem. B-11, 56, 1930.
27. А. Трифонов, Журн. физ. химии, 1, 26, 1930.
28. В. Н. Кондратьев, Журн. физ. химии, 1, 34, 327, 1930.
29. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 2, 419, 1931.
30. В. Бурсиан, В. Сорокин, Z. phys. Chem. B-12, 247, 1931.
31. В. Н Кондратьев, Журн. физ. химии, 2, 526, 1931.
32. М. Б. Нейман, А. И. Сербинов, Nature, 128, 1040, 1931.
33. Н. Н. Семенов, Phys. Z. Sowietunion 1, 546, 561, 588, 601, 718, 725, 1932.

34. В. Н. Кондратьев, Журн. физ. химии, 3, 383, 1932.
35. М. Б. Нейман и Л. Егоров, Журн. физ. химии, 3, 61, 1932.
36. М. Б. Нейман, А. И. Сербинов, Журн. физ. химии, 3, 75, 1932.
37. С. З. Рогинский, Phys. Z. Sowiet, 1, 640, 1932.
38. А. А. Ковальский, Phys. Z. Sowiet., 1, 595, 1932.
39. А. А. Ковальский, П. Я. Садовников, Журн. физ. химии, 3, 272, 1932.
40. М. В. Поляков, Журн. физ. химии, 3, 201, 1932.
41. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 4, 4, 1933.
42. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 2, 590, 1933.
43. Н. Н. Семенов, Phys. Z. Sowiet, 4, 906, 709, 1933.
44. А. А. Ковальский, Phys. Z. Sowiet. 4, 723, 1933.
45. А. А. Ковальский, П. Я. Садовников, И. М. Чирков, Журн. физ. химии, 4, 50, 1933.
46. А. В. Загулин, Журн. физ. хим., 4, 92, 1933.
47. П. Я. Садовников, Phys. Z. Sowiet. 4, 735, 743, 1933.
48. А. Б. Налбандян, Phys. Z. Sowiet. 4, 777, 1933.
49. В. И. Кокочашвили, Z. Phys. Chem. B-23, 431, 1933.
50. Е. А. Андреев, М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 4, 33, 1933.
51. М. Б. Нейман, А. И. Сербинов. Журн. физ. химии. 4, 41, 1933.
52. Н. Н. Семенов, Acta phys. chim., URSS, 1, 113, 525, 1934.
53. М. В. Поляков, Журн. физ. химии, 5, 954, 1934.
54. М. В. Поляков, П. М. Стадник, А. Г. Элькенбард, Журн. физ. химии, 5, 966, 1464, 1934.
55. А. Л. Бесчастный, Ф. А. Лавров, А. В. Загулин, Phys. Zs. Sowiet, 5, 562, 1934.
56. А. Б. Налбандян. Acta. Phys. Chim., URSS, 1, 305, 1934.
57. В. Н. Кондратьев, Е. И. Кондратьева, Лаурис, Журн. физ. химии, 5, 1411, 1934.
58. М. Б. Нейман, В. О. Эстрович, Nature, 133, 105, 1934.
59. П. С. Шантарович, Acta. phys. chim. URSS, 2, 633, 1935.
60. Н. Н. Семенов, Усп. химии, 22, 521, 1953.
61. Н. С. Акулов, Основы химической динамики, Изд-во МГУ, 1940.
62. H. J. Schumacher, Chemishe Gasreaktionen, Leipzig, 1938, с. 294.
63. R. Fort, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A 129, 284, 1930.
64. R. Fort, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy Soc., A 127, 218, 1930.
65. J. J. Beaver, G. Stieger, Zs. phys. Chem. B-12, 93, 1931.
66. А. А. Ковальский, Phys. Zs. Sowiet. 4, 723, 1933.
67. N. R. Trenner, H. A. Taylor, Journ. Chem. Phys. 1, 77, 1933.
68. W. A. Bone, S. G. Hill, Proc. Roy. Soc., A 129, 434, 1930.
69. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 17, 187, 1943.
70. Н. Н. Семенов, Journ. Chem. Phys., 7, 683, 1939.
71. Н. Н. Семенов, Acta Phys. Chim., URSS, 18, 93, 1943.
72. Н. С. Акулов, ДАН, 56, 695, 1947.
73. В. В. Воеводский, А. С. Компанеец, ЖЭТФ, 23, 229, 1952.
74. П. С. Шантарович, Яковлев, Журн. физ. химии, 9, 112, 1937.
75. А. Б. Налбандян, Acta phys. chim., URSS, 19, 295, 1944; Журн. физ. химии, 19, 201, 219, 1945.
76. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд.-во АН СССР, М., 1949.
77. Н. С. Акулов, ДАН, 48, 673, 1945.
78. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук, 23, 251, 1940.
79. П. С. Шантарович, Acta phys. chim., URSS 6, 65, 1937.
80. И. М. Чирков, Acta phys. chim., URSS, 6, 915, 1937.
81. Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах. Изд-во иностр. лит., М., 1948.
82. В. В. Воеводский и В. А. Полторак, Журн. физ. химии, 24, 299, 1950.
83. В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 13, 1695, 1939.
84. Н. С. Акулов, ДАН, 83, 427, 1952.
85. Н. Н. Семенов, ДАН, 81, 645, 1951.
86. Н. С. Акулов, ДАН, 54, 415, 1946.
87. В. В. Воеводский, Журн. физ. химии, 20, 1285, 1946.
88. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 19, 693, 1938.
89. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, 10, 1116, 1940.
90. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук. 24, 433, 1940.
91. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов. Изд. АН СССР, М., 1944.
92. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд-во АН СССР, М., 1947.

# ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

## ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

*В. К. Марков*

Развернувшаяся дискуссия по вопросам теории химического строения в органической химии [1] побудила нас опубликовать результаты некоторых исследований, касающихся связи температуры кипения и молекулярных объемов (в том числе и парахора) с химическим строением органических веществ [2].

В настоящей статье изложены лишь основные результаты исследований, относящихся к связи температуры кипения со строением молекул некоторых классов органических соединений.

### Закономерность изменения точек кипения и критических температур в гомологическом ряду насыщенных углеводородов

Для вычисления температуры кипения членов гомологического ряда был предложен ряд математических выражений [3]. Точка кипения $\theta$ в этих выражениях связывалась с числом атомов углерода в молекуле $n$, с молекулярным весом вещества $M$* или с тем и другим одновременно. Из работ этого направления, выполненных сравнительно недавно, заслуживают внимания работы Н. А. Никольского [5] и Н. Козлова [6].

Все же на основании имеющихся исследований еще нельзя придти к окончательным суждениям о количественной связи температуры кипения вещества с составом и строением его молекул.

Изучая связь точки кипения гомолога с его местом в ряду нормальных парафинов, мы, как и ряд других исследователей, искали зависимость $T_{кип}$ от молекулярного веса. Следуя учению А. М. Бутлерова [7], мы пытались учитывать те структурные особенности молекулы данного углеводорода, которыми она отличается от всех других молекул углеводородов, находящихся в том же гомологическом ряду. При этом мы руководствовались следующими соображениями.

Если бы все углеводороды парафинового ряда имели простейшее строение, т. е. имели структуру прямой цепочки углеродных атомов, без изломов (С — С — С — С — С), то их температура кипения ($\tau_{кип}$) определялась бы молекулярным весом и могла бы быть вычисленной при помощи уравнения, справедливого для метана и этана:

$$\tau_{кип} = \Theta = K\sqrt{M} - \beta_1, \qquad (1)$$

где $K$ — 49,381 и $\beta_1 = 86$.

Всякое отклонение от простейшей структуры должно вносить определенное отклонение $\Theta$ от $\tau_{кип}$, вычисленной по уравнению (1). Оказалось, что наличие изломов в цепях углеводородов (С⟨С⟩С⟨С⟩С...) приводит к понижению температуры кипения вещества по сравнению с $\tau_{кип}$ и при этом совершенно закономерным образом, а именно: каждый С⟨С⟩С-угол в молекуле насыщенного н-углеводорода понижает температуру кипения в среднем на 6,8°. Исключение составляет лишь угол пропана, понижающий температуру кипения на 8°.

Все углеводороды, начиная с пропана, содержат С⟨С⟩С-углы, и их температура кипения может быть вычислена при помощи уравнения:

$$\Theta = K\sqrt{M} - [\beta_2 + \alpha(n-2)] \qquad (2)$$

---

* Зависимость ряда физических свойств, в том числе и точки кипения органических соединений, от «... веса частиц и состава их» предполагал еще в 1861 г. Д. И. Менделеев [4].

или

$$\Theta = K\sqrt{M} - \left[\beta_2 + \alpha\left(\frac{M - 2,016}{14,026} - 2\right)\right], \qquad (3)$$

где $K = 49,381$, $\beta_2 = 89$; $\alpha = 6,8$ ($\alpha$ пропана $= 8$); $n$ — число С-атомов в молекуле и, следовательно, $n - 2 = \dfrac{M - 2,016}{14,026} - 2$ равно числу С⟨С⟩С-углов в цепи С-атомов.

Уравнения (1), (2) и (3) вполне пригодны и для вычисления критических температур ($T_{кр}$) нормальных парафинов. Различаются только значения постоянных $K$, $\beta$ и $\alpha$.

При вычислении $T_{кр}$ эти постоянные приобретают следующие значения:

$$K_{кр} = 77,231; \quad \beta_{кр} = 115,7\,^*; \quad \alpha_{кр} = 23,4\,^*.$$

В табл. 1 приведены экспериментально найденные [8—12] и вычисленные на основании уравнений (1) и (2) точки кипения и критические температуры н-парафинов.

Таблица 1

| н-Парафины | Найденные эксперим. | | Вычисленные | |
|---|---|---|---|---|
| | $\Theta$ | $T_{кр}$ | $\Theta$ | $T_{кр}$ |
| $CH_4$ | 111,6 | 190,6 | 111,6 | |
| $C_2H_6$ | 184,6 | 305,4 | 184,6 | |
| $C_3H_8$ | 231,0 | 373,3 | 230,9 | |
| $C_4H_{10}$ | 273,8 | 426,2 | 273,8 | 426,2 |
| $C_5H_{12}$ | 309,4 | 470,4 | 310,0 | 469,4 |
| $C_6H_{14}$ | 341,9 | 508,0 | 342,2 | 507,6 |
| $C_7H_{16}$ | 371,6 | 540,0 | 371,3 | 540,4 |
| $C_8H_{18}$ | 398,8 | 569,2 | 397,9 | 569,2 |
| $C_9H_{20}$ | 423,9 | 594,8 | 423,0 | 595,7 |
| $C_{10}H_{22}$ | 447,2 | 618,2 | 446,3 | 619,4 |
| $C_{11}H_{24}$ | 469,0 | 639,5 | 467,8 | 640,2 |
| $C_{12}H_{26}$ | 489,5 | 659,1 | 488,1 | 659,3 |
| $C_{13}H_{28}$ | 507,0 | — | 507,3 | 676,5 |
| $C_{14}H_{30}$ | 524,2 | — | 525,5 | 692,1 |
| $C_{15}H_{32}$ | 541,2 | — | 542,8 | 706,5 |
| $C_{16}H_{34}$ | 560,7 | — | 559,5 | 719,8 |
| $C_{17}H_{36}$ | 576,0 | — | 575,2 | 731,7 |
| $C_{18}H_{38}$ | 590,0 | — | 590,6 | 743,0 |
| $C_{19}H_{40}$ | 604,9 | — | 605,1 | 747,8 |
| $C_{26}H_{54}$ | — | — | 693,4 | 801,7 |

В настоящее время мы не можем сказать, до какого члена гомологического ряда нормальных парафинов выведенное нами уравнение (2) еще оказывается справедливым. В очень длинных цепях (однако не настолько, чтобы работа разъединения молекул была сравнима с работой разрыва валентных связей) возможно ожидать проявление новых факторов (например, изгиба и закручивания цепей, когда вещество находится в жидком и газообразном состоянии). Однако можно с уверенностью сказать, что, по крайней мере, для 26 нормальных гомологов метана $T_{кр}$ (а тем более $\Theta$) может быть вычислена при помощи уравнения (2) с достаточной степенью точности.

Основанием для такого утверждения могут служить результаты теоретического вычисления поверхностного натяжения углеводородов при различных температурах при помощи уравнения ван-дер-Ваальса [13]:

$$\sigma = \sigma_0\left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^{\mu}. \qquad (4)$$

Экспериментальные данные, относящиеся к нормальным парафинам (гексану, октану и др.), позволили нам найти значения постоянных $\sigma_0$ и $\mu$ в уравнении ван-

* $(\beta_{кр})_{n<3} = 118$; $(\alpha_{кр})_{n=3} = 27$.

дер-Ваальса. При этом оказалось, что для всех нормальных гомологов метана, начиная с бутана, величина $\sigma_0 \approx 54{,}292$, а $\mu \approx 1{,}259$.

Подставляя в уравнение (4) вычисленную нами критическую температуру для н-гексакозана ($C_{26}H_{54}$), мы нашли значения поверхностного натяжения этого вещества при различных температурах, практически совпадающие с экспериментальными [14] (табл. 2).

Таблица 2

| $t°$ C | 91,7 | 121,8 | 158,3 |
|---|---|---|---|
| $\sigma_{эксп}, \frac{эрг}{см^2}$ | 24,8 | 22,5 | 19,9 |
| $\sigma_{выч}, \frac{эрг}{см^2}$ | 25,27 | 22,27 | 20,52 |

## О приведенных температурах кипения

На основании теории соответственных состояний можно было бы ожидать, что в ряду нормальных парафинов величина $\Theta/T_{кр}$ должна быть постоянной для каждого члена ряда и согласно правилу Гульдберга — Гюи равной 0,64.

Экспериментальные данные не подтверждают этого, но свидетельствуют о том, что с удлинением цепи С-атомов в молекуле приведенная температура кипения закономерно возрастает (табл. 3).

Таблица 3

| | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ | $C_5H_{12}$ | $C_6H_{14}$ | $C_7H_{16}$ | $C_8H_{18}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{\Theta}{T_{кр}}$ | 0,584 | 0,604 | 0,624 | 0,642 | 0,658 | 0,673 | 0,688 | 0,701 |

Количественную формулировку этой закономерности можно найти при помощи выведенных нами уравнений (1) и (2), применимых для вычисления $\Theta$ и $T_{кр}$.

Так, приведенная температура кипения метана и этана (не имеющих C–C(–C)–C-углов): равна:

$$\frac{\Theta}{T} = \frac{43{,}381\sqrt{M} - 86}{77{,}231\sqrt{M} - 118} = 0{,}6394 - \frac{10{,}55}{T_{кр}}. \quad (5)$$

Приведенная температура кипения всех других членов ряда с числом С-атомов в молекуле больше трех

$$\frac{\Theta}{T_{кр}} = \frac{49{,}381\sqrt{M} - 89 + 6{,}8\,(n-2)}{77{,}231\sqrt{M} - 115{,}7 + 23{,}4\,(n-2)} = 0{,}6394 + \frac{8{,}16\,(n-2) - 15}{T_{кр}}. \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) в пределах гомологического ряда н-парафинов являются вполне точными правилами.

Из уравнения (6) следует, что температура кипения ($\Theta$) н-парафинов связана с критической температурой равенством:

$$T_{кр} = \frac{\Theta + 15 - 8{,}16\,(n-2)}{0{,}6394}. \quad (7)$$

Причины установленной закономерности в изменении приведенных температур кипения в гомологическом ряду н-парафинов кроются, повидимому, в стремлении совокупности молекул каждого из этих углеводородов к уменьшению свободной энергии. Наличие C–C(–C)–C-углов в молекулах позволяет этому стремлению быть осу-

щественным за счет резко различного влияния C⟨C⟩C-угла на точку кипения и на критическую температуру вещества ($\alpha_{кип} = 6{,}8^0$, а $\alpha_{кр} = 23{,}4$ ). Проиллюстрируем это следующим расчетом.

Если бы, например, октан имел простейшее строение (углеводородная цепочка без C⟨C⟩C-углов), то его приведенная температура кипения была бы равна:

$$\frac{\tau_{кип}}{\tau_{кр}} = \frac{49{,}381\sqrt{M} + 89}{77{,}231\sqrt{M} - 115{,}7} = 0{,}6394 - \frac{15}{\tau_{кр}} = 0{,}6182.$$

Поверхностное натяжение ($\sigma'$) октана простейшего строения в точке кипения, следовательно, было бы равно

$$\sigma' = 54{,}292\,(1 - 0{,}61824)^{1{,}259} = 16{,}15 \text{ эрг/см}^2.$$

В действительности же, вследствие принадлежности октана к н-парафинам с зигзагообразным строением молекул, его приведенная температура кипения равна:

$$\frac{\Theta}{T_{кр}} = 0{,}6394 + \frac{8{,}16\,(n-2) - 15}{T_{кр}} = 0{,}70,$$

и поверхностное натяжение

$$\sigma = 54{,}292\,(1 - 0{,}70)^{1{,}259} = 11{,}9 \text{ эрг/см}^2.$$

Выигрыш свободной энергии составляет

$$(\sigma' - \sigma)_{n=8} = 4{,}25 \text{ эрг/см}^2.$$

Такой же расчет для гексана дает

$$(\sigma' - \sigma)_{n=6} = 16{,}341 - 13{,}29 = 3{,}05 \text{ эрг/см}^2.$$

Таким образом, непостоянство приведенной температуры кипения и возрастание ее в ряду нормальных парафинов являются фактом, обусловленным термодинамической необходимостью.

## Температура кипения изомеров насыщенных углеводородов

Изомеры насыщенных углеводородов, молекулы которых являются разветвленными, по сравнению с молекулами нормальных углеводородов, содержат большее число C⟨C⟩C-углов и соответственно пониженную температуру кипения. Зная, например, что $H_3C$⟨C⟩$CH_3$-угол понижает температуру кипения на 8°, легко заключить, что температура кипения тетраметилметана ($C(CH_3)_4$), содержащего шесть однотипных (пропановых) углов, должна быть равной

$$T_{кип} = 49{,}381\sqrt{72{,}146} - (89 + 8\cdot 6) = 282{,}4^\circ,$$

что вполне совпадает с $T_{кип}$, найденной экспериментально и равной 282,7°.

Если C⟨C⟩C-углы в молекуле изомера не однотипны, а состоят из комбинаций C-атомов, связанных с одним, двумя, тремя и четырьмя соседними C-атомами, то при вычислениях $T_{кип}$ таких изомеров необходимо знать не только число C⟨C⟩C-углов, но и характерную для каждой из таких комбинаций величину, на которую понижается $T_{кип}$.

Температура кипения таких изомеров, следовательно, может быть вычислена так:

$$T_{кип} = 49{,}381\sqrt{M} - (89 + a\alpha_1 + b\alpha_2 + \ldots + d\alpha_i), \tag{8}$$

где $a$, $b$, $d$ и т. д. — число C⟨C⟩C-углов данного типа; $\alpha_1$, $\alpha_2$, $\alpha_3$ и т. д. — понижение $T_{кип}$, характерное для 1, 2, 3 и т. д. типов C⟨C⟩C-углов.

Так, в молекуле 2-метилгексана содержится шесть C⟨C⟩C-углов трех типов, из которых один (пропановый) понижает $T_{кип}$ на 8° *, а каждый из двух остальных типов на 6,8°. Температура кипения этого изомера, следовательно, должна быть равной:

$$T_{кип} = 49,381 \sqrt{100,2} - (89 + 8 + 6,8 \cdot 5) = 363,3°$$

(**$T_{кип}$, найденная экспериментально, равна 363°**).

Из 30 возможных комбинаций C⟨C⟩C-углов многие понижают $T_{кип}$ на величину, мало отличающуюся от 6,8°, однако для некоторых из них величина $\alpha$ имеет значение, повидимому, гораздо меньшее чем 8° или 6,8°.

Понижение температуры кипения изомеров по сравнению с нормальными парафинами определяется, следовательно, не только числом C⟨C⟩C-углов, но и качественными их особенностями.

Таким образом, не всегда бóльшая разветвленность молекулы углеводорода должна приводить к меньшей температуре кипения. То, что 2,2-диметилпентан имеет самую низкую точку кипения из всех гептанов, находится в полном согласии с нашими представлениями, в то время как этот факт не может быть заранее предсказан на основе соображений о степени симметрии в распределении зарядов, которая связана со степенью разветвленности молекул (ср. Хюккель [15]).

## Температура кипения альдегидов, кетонов, спиртов, кислот, простых эфиров и галоидных алкилов

Как показали наши исследования, влияние на точку кипения групп OH и COOH, содержащихся в молекуле соединения, сказывается совершенно закономерным образом, а именно: они повышают на величину $\frac{Z}{M}$ такую температуру $\Theta$, при которой кипел бы нормальный углеводород, имеющий молекулярный вес, равный молекулярному весу данного соединения, т. е.

$$T_{кип} = \Theta + \frac{Z}{M}, \qquad (9)$$

где $\Theta$ определяется уравнением (3)**, $Z$ — величина постоянная для данной полярной группы.

Уравнения для точек кипения альдегидов и кетонов имеют тот же вид, но содержат еще один член

$$(T_{кип})\ альдегидов = \Theta + \frac{Z}{M} + 10.$$

$$(T_{кип})\ кетона = \Theta + \frac{Z}{M} - 5.$$

$$(T_{кип})\ галоидных\ н\text{-}алкилов = \Theta - \frac{Z}{M}.$$

Значение $Z$ альдегидной группы $Z_{C{=}O,\,H} = 2280$.

» $Z$ карбонильной » $Z_{C=O} = 3375$.

» $Z$ гидроксильной » $Z_{OH} = 5575$.

» $Z$ карбоксильной » $Z_{COOH} = 8950$.

» $Z$ атома хлора $Z_{Cl} = 388$.

» $Z$ » брома $Z_{Br} = 8500$.

» $Z$ » иода $Z_{J} = 18787$.

---

* Понижение $T_{кип}$, обусловленное наличием в конце цепи «пропанового» угла, становится меньше 8°, начиная с 2-метилоктана. По данным, приведенным М. Д. Тиличеевым и А. В. Иогансеном [16], оно постепенно убывает с увеличением числа звеньев в цепи углеводорода.

** $\Theta$ может быть найдена также графическим методом по кривой для н-парафинов $\Theta = f(M)$.

Таблица 4

| Соединение | $T_{кип}$ набл. | Θ | $T_{кип} - Θ$ | $T_{кип}$ вычисл. |
|---|---|---|---|---|
| $H_5C_2-C{=}O\,(H)$ | 322,0 | 273,7 | $48,3 \approx \frac{2280}{M} + 10$ | 323,0 |
| $H_7C_3-C{=}O\,(H)$ | 347,9 | 309,9 | $38,0 \approx \frac{2280}{M} + 10$ | 351,5 |
| $H_9C_4-C{=}O\,(H)$ | 376,9 | 342,1 | $34,8 \approx \frac{2280}{M} + 10$ | 378,6 |
| $H_{11}C_5-C{=}O\,(H)$ | 402,2 | 371,2 | $31,0 \approx \frac{2280}{M} + 10$ | 404,0 |
| $H_{13}C_6-C{=}O\,(H)$ | 428,2 | 397,9 | $30,3 \approx \frac{2280}{M} + 10$ | 427,9 |
| $H_3C-C{=}O\,(CH_3)$ | 329,3 | 273,3 | $55,6 \approx \frac{3375}{M} - 5$ | 327,0 |
| $H_5C_2-C{=}O\,(CH_3)$ | 352,8 | 309,9 | $42,9 \approx \frac{3375}{M} - 5$ | 351,9 |
| $H_7C_3-C{=}O\,(CH_3)$ | 775,3 | 342,1 | $33,2 \approx \frac{3375}{M} - 5$ | 376,4 |
| $H_9C_4-C{=}O\,(CH_3)$ | 400,4 | 371,2 | $29,2 \approx \frac{3375}{M} - 5$ | 400,0 |
| $H_{11}C_5-C{=}O\,(C_5H_{11})$ | 501,2 | 487,4 | $13,8 \approx \frac{3375}{M} - 5$ | 502,3 |
| $CH_3OH$ | 337,9 | 189,5 | 148,4 | — |
| $C_2H_5OH$ | 351,5 | 238,3 | 113,2 | — |
| $C_3H_7OH$ | 370,4 | 279,2 | $91,2 \approx \frac{5575}{M}$ | 372,0 |
| $C_4H_9OH$ | 390,2 | 314,6 | $75,6 \approx \frac{5575}{M}$ | 389,8 |
| $C_5H_{11}OH$ | 411,2 | 346,4 | $64,8 \approx \frac{5575}{M}$ | 409,6 |
| $C_6H_{13}OH$ | 428,0 | 375,0 | $53,0 \approx \frac{5575}{M}$ | 429,6 |
| $C_7H_{15}OH$ | 449,0 | 401,2 | $47,0 \approx \frac{5575}{M}$ | 449,2 |
| $C_8H_{17}OH$ | 467,2 | 425,9 | $41,3 \approx \frac{5575}{M}$ | 468,7 |

Таблица 4 (продолжение)

| Соединение | $T_{кип}$ набл. | θ | $T_{кип} - θ$ | $T_{кип}$ вычисл. |
|---|---|---|---|---|
| $C_9H_{19}OH$ . . . . . . . . . . | 487,0 | 48,7 | $38,3 \approx \frac{5575}{M}$ | 487,4 |
| $C_{10}H_{21}OH$ . . . . . . . . . | 506,1 | 40,0 | $36,1 \approx \frac{5575}{M}$ | 505,2 |
| $C_4H_9COOH$ . . . . . . . . . | 460,2 | 475 | 85,2 | — |
| $C_5H_{11}COOH$ . . . . . . . . | 478,2 | 401,4 | $76,8 \approx \frac{8950}{M}$ | 478,4 |
| $C_6H_{13}COOH$ . . . . . . . . | 496,7 | 425,8 | $70,9 \approx \frac{8950}{M}$ | 494,5 |
| $C_7H_{15}COOH$ . . . . . . . . | 510,0 | 447,2 | $62,8 \approx \frac{8950}{M}$ | 509,3 |
| $C_8H_{17}COOH$ . . . . . . . . | 527,2 | 470,0 | $57,2 \approx \frac{8950}{M}$ | 526,5 |
| $C_9H_{19}COOH$ . . . . . . . . | 541,6 | 490,1 | $51,5 \approx \frac{8950}{M}$ | 543,3 |
| $C_{10}H_{21}COOH$ . . . . . . . | 563,2? | 509,2 | $54? \approx \frac{8950}{M}$ | 557,2 |
| $C_{11}H_{23}COOH$ . . . . . . . | 572,4 | 527,3 | $45,1 \approx \frac{8950}{M}$ | 572,0 |
| $H_5C_2—O—C_2H_5$ . . . . . . | 307 | 314,6 | —7,6 —0,1 $M$ | 307,2 |
| $H_5C_2—O—C_7H_3$ . . . . . . | 337 | 346,4 | —9,4 —0,1 $M$ | 337,6 |
| $H_5C_2—O—C_4H_9$ . . . . . . | 365 | 375,0 | —10,0 —0,1 $M$ | 364,8 |
| $H_9C_4—O—C_4H_9$ . . . . . . | 414 | 426 | —12,0 —0,1 $M$ | 414,8 |

| Хлористые | $T_{кип}$ набл. | $θ - \frac{388}{M}$ | $T_{кип}$ вычисл. |
|---|---|---|---|
| Метил . . . . . . . . . . . . | 249,5 | 252,0 | — |
| Этил . . . . . . . . . . . . | 285,4 | 290,9—6,0 | 284,9 |
| н-Пропил . . . . . . . . . . | 319,7 | 325,1—4,9 | 320,2 |
| н-Бутил . . . . . . . . . . | 351,0 | 355,8—4,2 | 351,6 |
| н-Амил . . . . . . . . . . . | 380,0 | 383,7—3,6 | 380,1 |
| н-Гексил . . . . . . . . . . | 407,0 | 409,4—3,2 | 406,2 |
| н-Октил . . . . . . . . . . | 453,0 | 455,6—2,6 | 453,0 |

| Бромистые | $T_{кип}$ набл. | $θ - \frac{8500}{M}$ | $T_{кип}$ вычисл. |
|---|---|---|---|
| Метил . . . . . . . . . . . . | 277,5 | 360,7 | — |
| Этил . . . . . . . . . . . . | 311,6 | 388,2—78,0 | 310,2 |
| н-Пропил . . . . . . . . . . | 344,0 | 413,6—69,1 | 344,5 |
| н-Бутил . . . . . . . . . . | 374,0 | 437,3—62,0 | 375,3 |
| н-Амил . . . . . . . . . . . | 402,0 | 459,2—56,3 | 402,9 |
| н-Гексил . . . . . . . . . . | 429,0 | 480,0—52,5 | 428,5 |
| н-Гептил . . . . . . . . . . | 452,0 | 499,6—47,5 | 452,1 |
| н-Октил . . . . . . . . . . | 472,0 | 518,2—44,1 | 474,1 |

Таблица 4 (продолжение)

| Иодистые | $T_{кип}$ набл. | $\Theta - \frac{18790}{M}$ | $T_{кип}$ вычисл. |
|---|---|---|---|
| Метил | 318,0 | 445,1— | — |
| Этил | 345,0 | 466,6—120,4 | 346,2 |
| н-Пропил | 375,0 | 487,0—110,5 | 376,5 |
| н-Бутил | 403,0 | 506,3—102,1 | 404,2 |
| н-Амил | 429,0 | 524,5— 94,8 | 429,7 |
| н-Гексил | 455,0 | 541,9— 88,6 | 453,3 |
| н-Гептил | 474,0 | 558,3— 82,6 | 475,7 |
| н-Октил | 498,0 | 574,4— 78,2 | 496,2 |

То положение, что сумма $Z_{C=O} + Z_{OH} = Z_{COOH}$ является фактом, заслуживает внимания. Этот факт говорит о том, что в соединении карбонила с гидроксилом, т. е. в карбоксильной группе, влияние CO и OH групп на $T_{кип}$ вещества суммируется. Постоянство значений $Z$ для данной группы в гомологических рядах альдегидов, кетонов и спиртов наблюдается лишь со второго, третьего, а в кислотах даже с пятого члена ряда. Это явление находится, повидимому, в связи с тем фактом, что «у первых членов гомологического ряда наблюдаются иногда неправильные колебания электрического момента. После третьего или четвертого члена момент остается постоянным» (Стюарт [17]).

Кислородный мостик, связывающий два алкила, понижает температуру кипения эфира по сравнению с $\Theta$ на величину, пропорциональную молекулярному весу соединения, т. е. ($T_{кип}$) эфира равна $\Theta - 0{,}1\ M$.*

В табл. 4 приведены разультаты вычисления вышеизложенным методом температур кипения альдегидов, кетонов, спиртов, кислот, эфиров и галоидопроизводных н-парафинов.

## Температура кипения изомеров, содержащих полярные группы

Положение полярной группы в цепях С-атомов или наличие изомерных цепей весьма отчетливо сказывается на температуре кипения соединения. Связь полярной группы со срединными С-атомами или разветвленность цепи приводят к пониженной точке кипения вещества по сравнению с веществом нормального строения. Это понижение $T_{кип}$ всецело определяется C⟨C⟩C-углами в молекуле соединения. Число градусов, на которое C⟨C⟩C-угол понижает $T_{кип}$ вещества, зависит от типа этого угла и его местонахождения по отношению к полярной группе. Наибольшее снижение температуры кипения вызывают те из C⟨C⟩C-углов, которые образуются при разветвлении от С-атома, непосредственно связанного с полярной группой.

При исследовании изомеров, содержащих полярные группы, влияние на $T_{кип}$ особенностей строения удобнее устанавливать исходя от такой температуры $\tau'$, при которой кипело бы вещество с прямолинейной цепью С-атомов.

Для спиртов, например:

$$\tau' = \Theta^* + 6{,}8\,(n - 2) + \frac{Z_{OH}}{M}, \tag{10}$$

где $n$ — число С-атомов, $Z_{OH} = 5575$; $M$ — молекулярный вес спирта.

Один C⟨C⟩C-угол, образуемый разветвлением от С-атома, связанного с гидроксилом, вызывает понижение точки кипения по сравнению с $\tau'$ на 24° (т. е. $\alpha_1 = 24°$). Если таких углов три (как, например, в молекуле триметилкарбинола или триэтилкарбинола), то каждый из углов, вершиной которого является С-атом, связанный с гидроксилом, понижает $T_{кип}$ по сравнению с $\tau'$ на 16° (т. е. $\alpha_2 = 16°$). Разветвление от второго С-атома, по отношению к связанному с гидроксилом, понижает точку кипения на 9° (т. е. $\alpha_3 = 9°$).

* Значение $\Theta$ легко найти графическим методом по кривой $\Theta = f(M)$, вычерченной для парафинов.

Таблица 5

| Схема строения | $T_{кип}$ набл. | $\Theta + \frac{Z_{OH}}{M} + 6,8\,(n-2) = \tau'$ | $\tau' - (a\alpha_1 - b\alpha_2 + \ldots + d\alpha_i) = T_{кип}$ |
|---|---|---|---|
| $(C)_2C{-}C{-}OH$ | 381 | 389+6,8·2=403,4 | 403,4 — (2·6,8+9)= =380,8 |
| $C{-}C{-}C(OH){-}C$ | 373 | 389+6,8·2=403,4 | 403,4 — (24+6,8)= =372,6 |
| $(C)_2C(OH){-}C$ | 356 | 389+6,8·2=403,4 | 403,4 — 3·16=355,4 |
| $(C)_2C{-}C{-}C{-}OH$ | 404 | 411+6,8·3=431,4 | 431,4 — (3·6,8+8)= =403,0 |
| $C{-}C{-}C{-}C(OH){-}C$ | 392 | 411+6,8·3=431,4 | 431,4 — (24+2·6,8) = =393,8 |
| $(C)_2C{-}C(OH){-}C$ | 386 | 411+6,8·3=431,4 | 431,4 — (24+2·6,8+9)= =485,2 |
| $C{-}C{-}C(C){-}C{-}OH$ | 401 | 411+6,8·3=431,4 | 431,4 — (3·6,8+9)= =402,0 |
| $C{-}C(C)(C){-}C{-}OH$ | 385 | 411+6,8·3=431,4 | 431,4 — (3·6,8+3,9)= =384,0 |
| $(C)_2C(OH){-}C{-}C$ | 375,3 | 411+6,8·3=431,4 | 431,4 — (3·16+6,8)= = 376,6 |
| C C C(OH) C / C C C | 415 | 449,2+6,8·5=483 | 483 — (3·16+3·6,8)= =414,6 |

Все остальные $C{<}^{C}{>}C$-углы понижают точку кипения на величины, повидимому, мало отличающиеся от тех, какие характерны для парафинов (преимущественно — 6,8°, а $>C<$ ($H_3C$, $CH_3$) на 8°).

В табл. 5 представлены результаты вычисления $T_{кип}$ десяти спиртов, молекулы которых имеют различное строение.

Можно использовать и другой способ вычисления температуры кипения изомеров, в состав молекул которых входят группы $-OH$, $-C{\begin{smallmatrix}=O\\ -OH\end{smallmatrix}}$, $-C{\begin{smallmatrix}=O\\ -H\end{smallmatrix}}$, $>C=O$ или атомы галоидов. Сущность этого способа состоит в использовании равенства:

$$(T_{кип})_{изом} = \Theta \pm \frac{Z}{M} + (\Sigma i - \Sigma \delta), \tag{11}$$

В этом уравнении

$$\Theta = K\sqrt{M} - \left[\beta_2 + \alpha\left(\frac{M - 2{,}016}{14{,}026} - 2\right)\right]$$

есть температура кипения, которую имел бы н-углеводород жирного ряда с молекулярным весом $M$, равным молекулярному весу данного вещества: $\frac{Z}{M}$ — влияние, оказываемое на $T_{кип}$ данной полярной группой или атомом галоида; $\sum i$ и $\sum \delta$ — соответственно, суммы положительных и отрицательных величин, вносимых в температуру кипения отдельными структурными факторами. (В случае альдегидов к правой части равенства (11) нужно добавить $+10$, а в случае кетонов $-5$.)

Недавно Н. Козлов показал, что температуру кипения изомеров многих органических соединений можно вычислить по формуле

$$t_{изом} = t' \pm (A_m - B_m - C_m \ldots).$$

В этой формуле, примененной, например, к монохлорпроизводным парафинов $t'$, есть температура кипения (в° С) первичного галоидопроизводного с нормальной цепью углеродных атомов, число которых такое же, как в изомере; $A$, $B$, $C$ — коэффициенты структурных факторов; $m$ — число одинаковых структурных типов или одинаковых сочетаний структурных групп.

Легко заметить сходство нашего уравнения (11) с уравнением Н. Козлова. Принципиальная разница между ними состоит лишь в том, что значение $t'$ в уравнении Н. Козлова не вычисляется, а берется как величина, экспериментально найденная, в то время как алгебраическая сумма

$$\Theta \pm \frac{Z}{M} \text{ (равная } t' + 273{,}16),$$

входящая в наше уравнение, вычисляется как функция молекулярного веса соединения. Суммы величин, заключенных в скобки в том и другом уравнении, равны между собой. Таким образом уравнение (11) по сравнению с уравнением Н. Козлова является более общим выражением зависимости $T_{кип}$ изомера от состава и строения молекул органических соединений.

Мы не приводим значений $i$ и $\delta$, входящих в уравнение (11), поскольку эти величины найдены Н. Козловым и приведены в ряде его статей [6].

## Температура кипения и структура циклических (преимущественно ароматических) соединений

Температура кипения циклических соединений, как и ациклических, связана с молекулярным весом, с химическим составом и особенностями строения молекулы вещества.

Принцип вычисления $T_{кип}$ циклических соединений остается тем же самым, а именно:

1) Прежде всего находят для данного соединения значение $\Theta$ (используя для этого уравнения (3) или график $\Theta = f(M)$, вычерченный для нормальных парафинов).

Таблица 6

| Особенности строения | Δ | Особенности строения | Δ |
|---|---|---|---|
| Трехчленный цикл | +16° | Конденсация двух ядер циклогексана | —13° |
| Четырехчленный цикл | +19° | Конденсация ядер бензола и циклогексана или циклопентана | +2° |
| Пятичленный цикл | +21° | | |
| Шестичленный цикл | +17° | Конденсация двух ядер бензола | +17° |
| Двойная связь | +4,3° | Дифенилметановый угол | —12° |

2) Затем, учитывая особенности химического состава и строения молекулы данного соединения, к Θ прибавляют соответствующий пай.

Некоторые из паев (Δ), характерных для структурных особенностей циклических соединений, приведены в табл. 6.

Используя данные табл. 6, приведем примеры вычисления точки кипения ряда циклических соединений.

Тетрагидробензол ($M = 82{,}14$):

$$\Theta = 49{,}381 \sqrt{M} - \left[89 + 6{,}8\left(\frac{82{,}14 - 2{,}016}{14{,}026} + 2\right)\right] = 333{,}3^\circ$$

Пай, вносимый двойной связью, равен + 4,3°
» » шестичленным циклом, равен + 17°.

---

Вычисленная $T_{кип}$ равна 354,6°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 354°.

Бензол ($M = 78{,}108$):

$$\Theta = 49{,}381 \sqrt{M} - \left[89 + 6{,}8\left(\frac{78{,}108 - 2{,}016}{14{,}026} - 2\right)\right] = 324{,}15^\circ$$

Пай, вносимый шестичленным циклом, равен + 17°,
» » тремя двойными связями 3·4,3, равен 12,9°

---

Вычисленная $T_{кип}$ бензола равна 354,0°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 353,0°

Флуорен ($M = 166{,}21$):

$$\Theta = 49{,}381 \sqrt{M} - \left[89 + 6{,}8\left(\frac{166{,}21 - 2{,}016}{14{,}026} - 2\right)\right] = 481{,}9^\circ$$

Пай, вносимый двумя шестичленными циклами, равен 34°
» » одним пятичленным циклом, равен 21°
» » конденсацией ядер бензола и циклопентана 2·2, равен 4°
» » шестью двойными связями 6·4,3 равен 25,8°

---

Вычисленная $T_{кип}$ флуорена равна 566,7°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 567°

Фенантрен ($M = 178{,}22$):

$$\Theta = 49{,}381 \sqrt{178{,}22} - \left[89 + 6{,}8\left(\frac{178{,}22 - 2{,}016}{14{,}026} - 2\right)\right] = 498{,}4^\circ$$

Пай, вносимый тремя шестичленными циклами, равен 51°
» » конденсацией ядер бензола 2·17, равен + 34°
» » семью двойными связями 7·4,3, равен + 30,1°

---

Вычисленная $T_{кип}$ фенантрена равна 613,5°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 613°

Тетрафенилметан ($M = 320{,}41$):

$$\Theta = 49{,}381 \sqrt{320{,}41} - \left[89 + 6{,}8\left(\frac{320{,}41 - 2{,}016}{14{,}026} - 2\right)\right] = 654{,}2^\circ$$

Пай, вносимый четырьмя шестичленными циклами 4·17, равен + 68°
» » двойными связями 12·4,3, равен + 51,6°
» » дифенилметановыми углами 6 (— 12), равен — 72°

---

Вычисленная $T_{кип}$ тетрафенилметана равна 701,8°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 704°

Температура кипения производных бензола имеет определенную количественную связь с индивидуальными особенностями заместителей и их положением по отношению друг к другу.

В табл. 7 приведены величины, вносимые в $T_{кип.}$ производных бензола некоторыми радикалами и отдельными атомами, а также положение двух заместителей.

Таблица 7

| Радикалы или атомы | Вносят в кип. | $\Delta_{орто}$ | $\Delta_{мета}$ | $\Delta_{пара}$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | —2 | — | — | |
| $2CH_3$ | —2,2 | +6 | +1,3 | 0 |
| $C_2H_5$ | —3,5 | — | — | — |
| $2C_2H_5$ | —3,5·2 | —1,8 | —1,3 | 0 |
| Cl* | —18,4 | — | — | — |
| 2Cl | —18,4·2 | +7,3 | +3,2 | 0 |
| OH | +65,6 | — | — | — |
| 2OH | +65,6·2 | —3,2 | —1 | +7,8 |
| OH и $CH_3$ | +(65,6 — 2) | —16,3** | —4,3 | —5,1 |
| $NH_2$ | +70,6 | — | — | — |
| $NH_2$ и $CH_3$ | +(70,6 — 2) | —9 | —7 | —10 |
| C = 0 | $+\left(\frac{4875}{M} - 5\right)$ | — | — | — |

* Взаимодействие атома Cl с соседним атомом H в бензоле приводит к необходимости введения дополнительной поправки, равной —0,65.

** Два смежных орто-положения, какие имеют место, например, в молекуле 2,6-диметилоксибензола, вносят в $T_{кип}$ по —10,5°.

Проиллюстрируем применимость приведенных в табл. 7 величин для вычисления $T_{кип}$ соответствующих соединений по вышеизложенному методу.

Дифенилкетон ($M = 182,2$):

$$\Theta = 49,381\sqrt{182,2} - \left[89 + 6,8\left(\frac{M - 2,016}{14,026} - 2\right)\right] \qquad = 503,8°$$

Пай, вносимый двумя шестичленными циклами, равен + 34°

» » группой $(C = O) = \frac{4875}{182,2}$, равен + 26,8°

» » двойными связями в циклах 6·4,3, равен + 25,8°

» » дифенилметановым углом, равен — 12,0°

Вычисленная $T_{кип}$ равна 578,4°

Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 579,0°

Ацетофенон ($M = 120,14$):

$$\Theta = 49,381\sqrt{M} - \left[89 + 6,8\left(\frac{M - 2,016}{14,026} - 2\right)\right] \qquad = 408,6$$

Пай, вносимый шестичленным циклом, равен + 17°

» » группой $(C = 0) = \frac{4875}{M} - 5$, равен + 35,6°

» » двойными связями в цикле 3·4,3, равен + 12,9°

Вычисленная $T_{кип}$ ацетофенона равна 474,1°

Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 475,0°

Хлорацетофенон ($M = 154,54$):

$$\Theta = 49,381\sqrt{M} - \left[89 + 6,8\left(\frac{M - 2,016}{14,026} - 2\right)\right] \qquad = 464,6°$$

Пай, вносимый шестичленным циклом, равен + 17°

» » группой $(C = 0) = \frac{4875}{M} - 5$, равен + 26,55°

» » тройными связями 3·4,3, равен + 12,9°

» » атомом Cl в конце открытой цепи (388 : 154,5), равен — 2,5°

Вычисленная $T_{кип}$ хлорацетофенона равна 518,5°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 520,0°

Антрахинон ($M = 208,2$):

$$\Theta = 49,381\sqrt{M} - \left[89 + 6,8\left(\frac{M - 2,016}{12,026} - 2\right)\right] = 537,1°$$

Пай, вносимый шестичленными циклами, равен + 51,0
» » группами $(C=O) = 2\left(\frac{4875}{M} - 5\right)\Big]$, равен + 36,8°
» » шестью двойными связями 6·4,3, равен + 25,8°
» » конденсацией ядер 2·2, равен + 4°

---

Вычисленная $T_{кип}$ антрахинона равна 654,7°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 654,0°

1, 2, 4 — триметилбензол ($M = 120,19$):
$\Theta = 408,7°$

Пай, вносимый тремя $CH_3$ групп 3 (— 2), равен — 6,0°
» » шестичленным циклом, равен 17,0°
» » двойными связями 4·4,3, равен + 12,9°
» » орто-положением двух $CH_3$, равен + 1,3°
» » пара-положением двух $CH_3$, равен 0,0°

---

Вычисленная $T_{кип}$ равна 439,9°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 441,0°

1, 2, 3-триметилбензол ($M = 120,19$):
$\Theta = 408,7°$

Пай, вносимый тремя $CH_3$ группами 3 (—2), равен — 6,0°
» » шестичленным циклом, равен + 17,0°
» » двойными связями 3·4,3, равен + 12,9°
» » орто-положением $CH_3$ групп 2·6, равен + 12,0°
» » мета-положением двух $CH_3$ групп, равен + 1,3°

---

Вычисленная $T_{кип}$ равна 445,9°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 448,0°

1, 3, 5-триметилбензол ($M = 120,19$):
$\Theta = 408,7°$.

Пай, вносимый тремя $CH_3$ группами 3·(— 2), равен — 6,0°
» » шестичленным циклом, равен + 17,0°
» » двойными связями 3·4,3, равен + 12,9°
» » мета-положением $CH_3$ групп 2·1,3, равен + 3,9°

---

Вычисленная $T_{кип}$ равна 436,5°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 437,0°

Пентаметилбензол ($M = 148,24$):
$\Theta = +454,9°$.

Пай, вносимый шестичленным циклом, равен + 17,0°
» » двойными связями 3·4,3, равен + 12,9°
» » $CH_3$ группами 5 (— 2), равен — 10,0°
» » орто-положением 4·6, равен + 24,0°
» » мета-положением 4·1,3, равен — 5,2°

---

Вычисленная $T_{кип}$ равна 504,0°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 503,0°

1, 2, 4, 5-тетрахлорбензол ($M = 215,9$):
$\Theta = +546,5°$.

Пай, вносимый шестичленным циклом, равен + 17,0°
» » двойными связями 3·4,3, равен + 12,9°
» » атомами $Cl = 4\,(-18,4)$, равен + 73,6°
» » орто-положением 2 атомов $Cl = 2 \cdot 7,3$, равен + 14,6°
» мета-положением 2 атомов $Cl = 2 \cdot 3,2$, равен + 6,3°
» орто-положением H и Cl атомов 4 (— 0,65), равен — 2,6°

---

Вычисленная $T_{кип}$ равна 521,2°
Экспериментально найденная $T_{кип}$ равна 519°

Ниже приведен список ароматических соединений, $T_{кип}$ которых, будучи вычисленными на основании химического состава и строения молекул, отличались от экспериментально найденных значений не более чем на $\pm$ 0,7%.

## Перечень соединений

1) Бензол. 2) Толуол. 3) Ортоксилол. 4) Метаксилол. 5) Параксилол. 6) 1, 2, 3-Триметилбензол. 7) 1, 2, 4-Триметилбензол. 8) 1, 3, 5-Триметилбензол. 9) 1, 2, 4, 5-Тетраметилбензол. 10) 1, 2, 3, 5-Тетраметилбензол. 11) Пентаметилбензол. 12) Гексаметилбензол. 13) Фенол. 14) Ортодиоксибензол. 15) Метадиоксибензол. 16) Парадиоксибензол. 17) 1, 2, 3-Триоксибензол. 18) Ортокрезол. 19) Метакрезол. 20) Паракрезол. 21) 1, 3-Диметил-4, 6-диоксибензол. 22) Ортотолуидин. 23) Метатолуидин. 24) Паратолуидин. 25) 1, 2-Диметил-3-аминобензол. 26) 1, 2-Диметил-4-аминобензол. 27) 1,3-Диметил-2-аминобензол. 28) 1, 3-Диметил-4-аминобензол. 29) 1,3-Диметил-5-аминобензол. 30) 1, 4-Диметил-2-аминобензол. 31) 1, 3, 5-Триметил-2-аминобензол. 32) 1, 2, 4-Триметил-5-аминобензол. 33) Монохлорбензол и гексахлорбензол. 34) Ортодихлорбензол. 35) Метадихлорбензол. 36) Парадихлорбензол. 37) 1, 2, 3-Трихлорбензол. 38) 1, 2, 4-Трихлорбензол. 39) 1, 3, 5-Трихлорбензол. 40) 1, 2, 3, 4-Тетрахлорбензол. 41) 1, 2, 4, 6-Тетрахлорбензол. 42) 1, 2, 4, 5-Тетрахлорбензол. 43) Дифенил. 44) Дифенилметан. 45) Трифенилметан. 46) Тетрафенилметан. 47) Дифенилкетон. 48) Ацетофенон. 49) Хлорацетофенон. 50) Нафталин. 51) Тетралин. 52) Флуорен. 53) Дигидроантрацен. 54) Фенантрен. 55) Антрахинон.

Представленного материала, нам кажется, достаточно, чтобы убедиться в том, что температура кипения характеризует состав и строение молекул. При этом одна и та же особенность состава или строения молекул, встречаясь в самых разнообразных веществах, связана с определенным, характерным для этой особенности паем, вносимым в температуру кипения.

Это обстоятельство доказывает, что точка кипения, как и другие физические и химические свойства веществ, связана с вполне конкретными, реально существующими особенностями состава и строения молекул, а не с какими-либо мнимыми формами или умозрительными построениями, вроде резонанса мыслимых структур.

## Выводы

1. На основе найденной связи температуры кипения и критической температуры нормальных парафинов с молекулярным весом и особенностями строения их молекул сделаны некоторые обобщения, позволяющие рассматривать $T_{\text{кип}}$ как величину, количественно характеризующую состав и строение молекул множества органических веществ.

Показано исключительно важное значение наличия в открытых цепях С-атомов C–C–C-углов для точки кипения, для критической температуры и для свободной поверхностной энергии веществ.

2. $T_{\text{кип}}$ органических соединений при 760 мм рт. ст. можно представить как сумму отдельных величин, отвечающих молекулярному весу, особенностям состава и особенностям строения молекул.

3. Каждая из особенностей химического состава или строения молекулы вещества вносит в температуру кипения вполне определенную характерную величину, неизбежно повторяющуюся в $T_{\text{кип}}$ различных соединений, содержащих те же особенности.

Поступила
25.II.1952

## ЛИТЕРАТУРА

1. «Состояние теорий химического строения в органической химии», Доклад комиссии Отделения химических наук Академии наук СССР, Изд-во АН СССР, Москва, 1951.
2. В. К. Марков, Сообщения о научных работах членов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, вып. 3, 1946.
3. Р. Креман и М. Пестемер, Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, ГОНТИ НКТП, 1939; Б. В. Некрасов, ЖРФ-ХО, 61, 2027, 1929; Kinney, Journ. Amer Chem. Soc., **60**, 3032, 1938; Egloff, Shermann a. Duff, Journ. phys. chem., 44, 730, 1940; Vatendra Pal Varshni, Journ. Indian Chem. Soc., **28**, 535, 1951.
4. Д. И. Менделеев, Органическая химия, 186.
5. Н. А. Никольский, Кокс и химия 1,37, 1940.
6. Н. Козлов, Журн. общ. химии, 19, 1853, 1949; **20**, 1615, 1621, 2144, 1950.
7. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд-во АН СССР, 1951.
8. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 1, 1931.

9. Труды Комитета по унификации физико-химических констант углеводородов. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. II под ред. М. Д. Тиличеева, 1947.
10. Д. Кей и Т. Леби, Справочник физика-экспериментатора, под ред. Д. А. Франк-Каменецкого, ИИЛ, Москва, 1949.
11. Справочник Химика; II, под ред. Б. П. Никольского, Госхимиздат, 1951.
12. Л. Физер и М. Физер, Органическая химия, под ред. акад. В. М. Родионова, ИИЛ, Москва, 1949.
13. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, ОГИЗ, Гостехиздат, 1947, стр. 220.
14. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. 10, стр. 43, ОГИЗ РСФСР, 1933.
15. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 2, стр. 130, 1930.
16. М. Д. Тиличеев и А. В. Иогансен, Журн. физ. химии, 11 1295, 1951.
17. Стюарт, Структура молекул, ОНТИ, 1937, стр. 122.

---

# ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

*М. Х. Карапетьянц*

Накопление материала по свойствам различных соединений имеет двоякое значение: во-первых, создается возможность рассчитывать разнообразные свойства и процессы, широко используя имеющийся материал в практической работе; во-вторых, систематизация опытного материала в частных закономерностях позволяет уточнить мало надежные и восполнить отсутствующие данные.

В настоящем сообщении, представляющем развитие ранее опубликованной статьи [1], описывается закономерность, позволяющая приближенно рассчитать различные свойства неорганических и органических веществ при условии сопоставления данного свойства в рядах подобных соединений [в случае неорганических веществ —

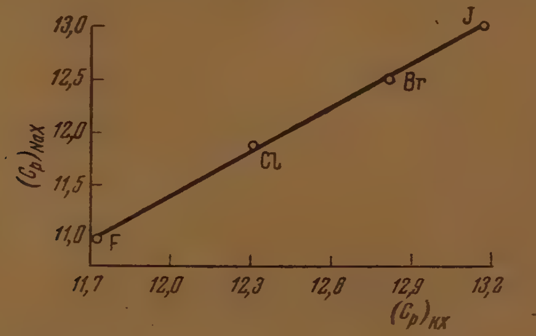



**Рис. 1. Взаимосвязь между изобарными теплоемкостями галогенидов натрия и калия (в кал/моль·град.) при $t = 25°C$**

для соединения одной и той же подгруппы (группы) периодической системы элементов Д. И. Менделеева]. Эта закономерность соответствует линейной зависимости между свойствами вещества в рядах однотипных соединений.

Так, например, взаимосвязь между мольными изобарными теплоемкостями галогенидов натрия и калия при $t = 25°$ С можно выразить приближенным уравнением

$$(C_p)_{NaX} \approx 1{,}40\,(C_p)_{KX} - 5{,}4, \qquad (1)$$

(где X = F, Cl, Br, J), которое иллюстрируется рис. 1. Сопоставление рассчитанных по этому уравнению и наиболее надежных значений величин $(C_p)_{NaX}$, известных из литературы, приведено ниже:

| Вещество | Изобарная теплоемкость, кал/моль | |
|---|---|---|
| | По уравнению (1) | Литературные данные |
| NaF | 11,02 | 11,0 |
| NaCl | 11,83 | 11,88 |
| NaBr | 12,55 | 12,5 |
| NaJ | 13,02 | 13,0 |

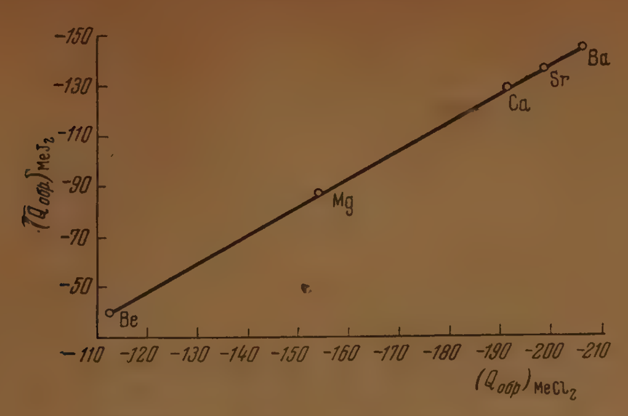



Рис. 2. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования иодидов и хлоридов металлов основной подгруппы второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева (в ккал/моль) при $t = 25°C$

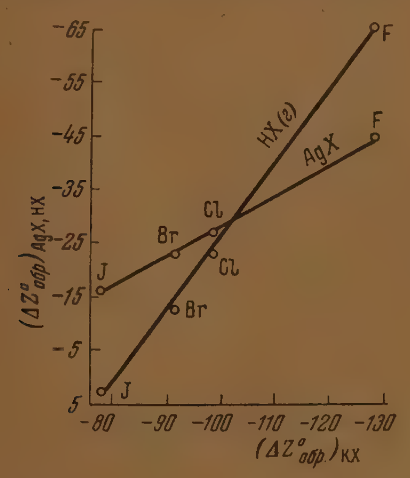



Рис. 3. Взаимосвязь между стандартными изобарными потенциалами образования галогенидов некоторых элементов первой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева (в ккал/моль) при $t = 25°C$

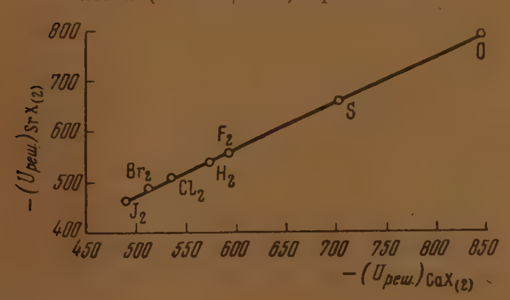



Рис. 4. Взаимосвязь между энергиями кристаллической решетки галогенидов, гидридов, сульфидов и окислов стронция и кальция (в ккал/моль) при $t = 25°C$

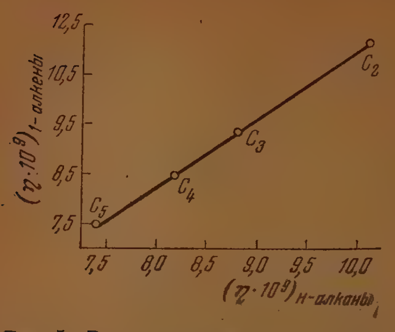



Рис. 5. Взаимосвязь между вязкостью некоторых газообразных 1-алкенов и н-алканов (в пуазах) при $t = 50°C$

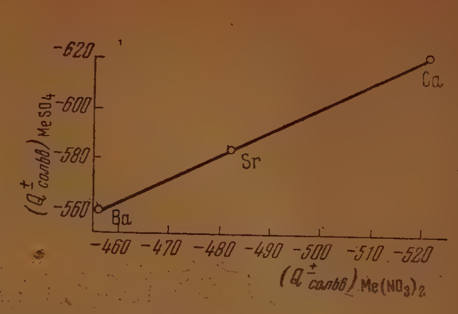



Рис. 6. Взаимосвязь между теплотами сольватации нитратов и сульфатов бария, стронция и кальция (в ккал/моль) при $t = 25°C$

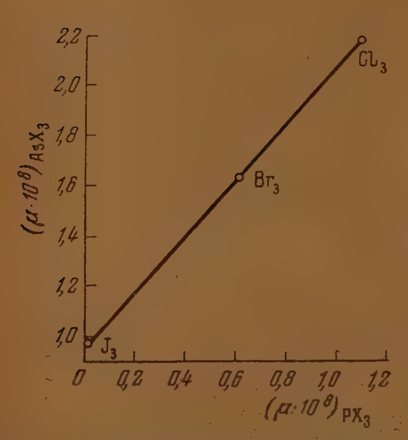



Рис. 7. Взаимосвязь между дипольными моментами галогенидов мышьяка и фосфора

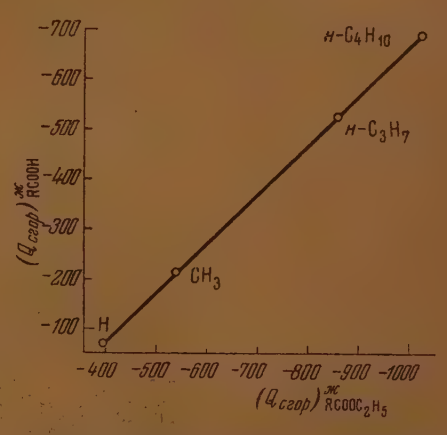



Рис. 8. Взаимосвязь между стандартными теплотами сгорания некоторых алифатических кислот и эфиров (в ккал/моль) при $t = 25°$

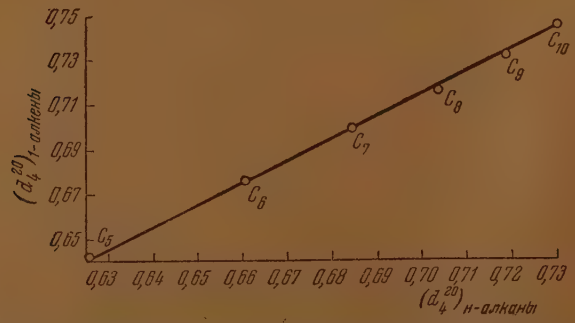



Рис. 9. Взаимосвязь между плотностями некоторых жидких 1-алкенов и н-алканов (в г/мл) при $t = 20°C$

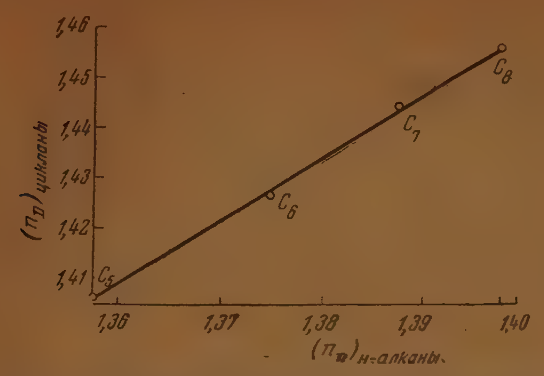



Рис. 10. Взаимосвязь между показателями преломления некоторых цикланов и н-алканов при $t = 20°C$

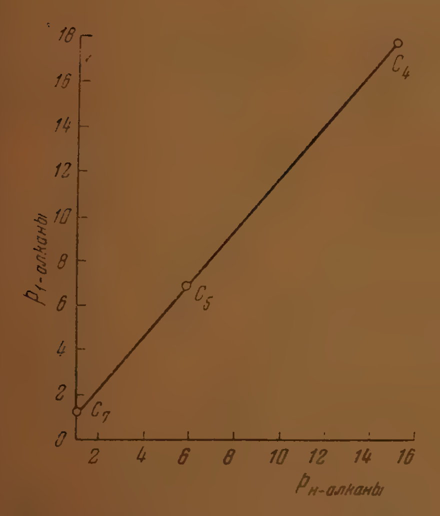



Рис. 11. Взаимосвязь между давлениями насыщенных паров некоторых 1-алкенов и н-алканов (в атм) при $t = 100°C$

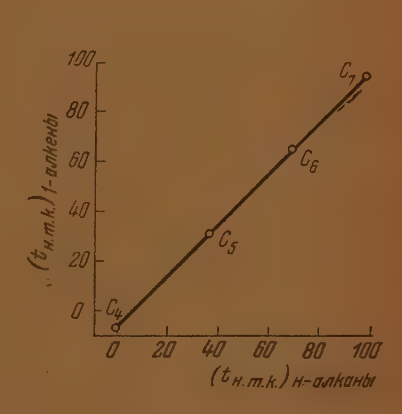



Рис. 12. Взамосвязь между нормальными температурами кипения некоторых 1-алкенов и н-алканов (в°С)

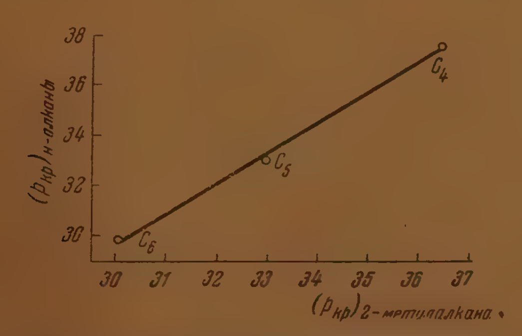



Рис. 13. Взаимосвязь между критическими давлениями некоторых н-алканов и 2-метилалканов (в атм)

Записав уравнение (1) в обобщенном виде, получим

$$G_2 = AG_1 + B, \tag{2}$$

где $G_2$ и $G_1$ — значения данного свойства двух веществ в рядах подобных соединений при одинаковых условиях [например, теплоемкостей в уравнении (1)], а $A$ и $B$ — параметры уравнения.

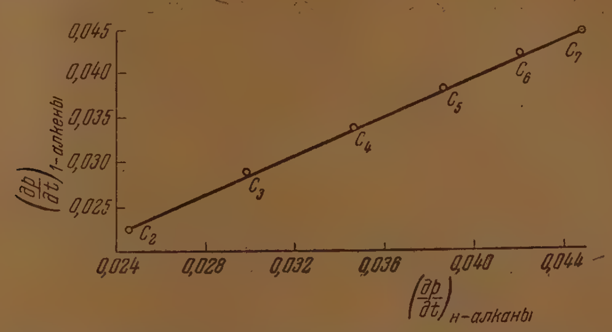



Рис. 14. Взаимосвязь между температурными коэффициентами давления пара некоторых 1-алкенов и н-алканов (в мм/град) при нормальной температуре кипения

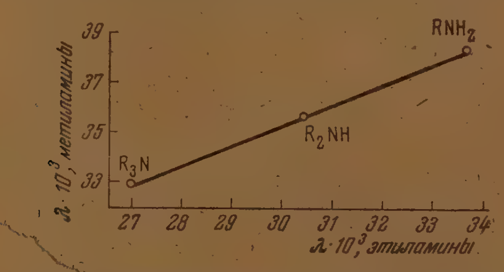



Рис. 15. Взаимосвязь между относительными коэффициентами теплопроводности (по отношению к воздуху) газообразных метиламинов и этиламинов при $t = 6{,}5°C$

Уравнение (2) с той или иной степенью точности можно применить для вычисления следующих свойств: энтропия, теплоемкость, теплота образования, теплота сгорания, изобарный потенциал (свободная энергия реакции), теплота сольватации, энергия кристаллической решетки, давление насыщенного пара, критические параметры, постоянные уравнения ван-дер-Ваальса, плотность, вязкость, показатель преломления, дипольный момент, коэффициенты теплопроводности диффузии и некоторых других. Это уравнение, очевидно, охватывает и все аддитивные свойства, в частности парахор и мольную рефракцию.

Описываемая правильность представлена на рис. 2—15 для некоторых свойств на примере отдельных рядов подобных соединений. Преобладание в этих примерах для неорганических веществ — элементов I и II групп, а для органических веществ — углеводородов, объясняется отсутствием в литературе для других соединений надежных данных, характеризующих отмеченные свойства для достаточно большого числа веществ, входящих в группы подобных соединений.

Границы применения предлагаемого метода расчета, его точность, возможность при его помощи вычислить различные свойства неорганических и органических веществ, а также возможность — для ряда свойств — его теоретического толкования, будут рассмотрены дополнительно.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
23.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 27, 775, 1953.

# БИБЛИОГРАФИЯ

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ*

В. А. КИРЕЕВ, В. М. ТАТЕВСКИЙ И М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

В справочнике собран, систематизирован и критически сопоставлен имеющийся материал по физико-химическим свойствам индивидуальных углеводородов.

Первый выпуск (гл. I—III), объемом 18 п. л., был посвящен терминологии и обозначениям углеводородов, их тепловым и термодинамическим свойствам и детонационной стойкости. Второй выпуск (гл. IV—VIII), объемом более 20 п. л., содержал материал по давлению насыщенного пара низших углеводородов (от $C_1$ до $C_4$), вязкости паров углеводородов, водорода и их смесей, свободным энергиям образования углеводородов, $P — V — t$-соотношениям и летучестям газообразных и жидких углеводородов, энтропии, теплосодержанию, теплоемкости, теплотам испарения и джоуль-томсоновским коэффициентам углеводородов.

В рецензируемом третьем выпуске, объемом более 46 п. л., помещены три главы (IX—XI). В первой части главы IX «Давление насыщенных паров углеводородов $C_5 — C_8$» (М. Д. Тиличеев) критически рассмотрены литературные данные по давлению пара 89 углеводородов, и в дополнение к гл. IV приведен и обработан материал по давлению пара пропана, пропена, циклопропана, метилциклопропана и изобутана (по работам, вышедшим с 1948 г. по 1950 г.). Во второй части этой главы даны таблицы рекомендуемых автором значений давления пара главнейших углеводородов ($C_1 — C_8$) при ровных значениях температур [для 59 углеводорода через 1° и для 70 веществ ($C_5 — C_8$ циклопропан) через 10°] и температуры кипения при различных давлениях [начиная от 0,01 мм рт. ст. (73 соединения)].

В гл. X «Равновесия реакций углеводородов» (В. В. Коробов и А. В. Фрост) содержится экспериментальный материал по равновесиям реакций углеводородов. Здесь изложены методы расчета и результаты вычисления констант равновесия реакций углеводородов способами статистической термодинамики по молекулярным постоянным и термохимическим данным. Рассмотрены для различных классов углеводородов при различных температурах реакции образования соединений из простых веществ реакции изомеризации, дегидрирования, гидрирования, полимеризации и конденсации, а также реакции перераспределения водорода и перемещения двойных и тройных связей. Глава завершается параграфом, посвященным выбору наиболее надежных значений констант равновесия основных из рассмотренных реакций.

В гл. XI «Расстояния между атомами углерода в молекулах углеводородов по данным диффракции рентгеновских лучей и электронов» (П. А. Акишин и А. В. Фрост) приведены расстояния между атомами углерода в С — С, С = С и С ≡ С-связях для 59 углеводородов (алканы, алкены, алкадиены, цикланы, ароматические углеводороды).

Выпуск завершается «Дополнениями к первому и второму выпускам справочника» (В. А. Коробов и А. В. Фрост), в которых приведен материал, исправляющий и дополняющий ранее собранные данные по термодинамическим свойствам углеводородов (теплоты горения, образования, гидрирования и изомеризации, теплоемкости, свободные энергии образования, теплосодержания, Ф-потенциалы, энтропии, причем последние три свойства при различных температурах).

Справочник отличается полнотой охвата. Несомненным достоинством его является то обстоятельство, что в нем приводятся не только унифицированные данные, но и весь экспериментальный материал, точность которого в большинстве разделов критически обсуждается. Особо надо отметить большую работу, проведенную при составлении глав IV и IX (отыскание коэффициентов расчетных уравнений и вычисление по этим уравнениям значений давлений пара и температур кипения углеводородов).

Приводимые в конце каждого выпуска дополнения к большинству глав предыдущих выпусков позволяют поддерживать материал справочника на уровне литературных источников, современных выходу в свет очередного выпуска (в частности, в третьем, выпуске использована литература, опубликованная примерно до середины 1950 г.).

---

* «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов», Выпуск третий под редакцией М. Д. Тиличеева, Гостоптехиздат, Москва — Ленинград, 1951.

От выпуска к выпуску улучшается как качество подготовки материала (его изложение и систематизация), так и типографское оформление издания.

К недостаткам сборника следовало бы отнести неясную для читателя последовательность расположения материала, отсутствие единообразия в характере записи литературных источников (часть из них приводится с указанием названия статей, в других случаях названия опущены).

Укажем также на следующие недостатки: в гл. IX не использованы данные по 1, 3-бутадиену (J. Natl. Bur. Stand., **35**, № 1, 39—85, 1945) и 1,2-бутадиену (J. Am. Chem. Soc., **63**, № 12, 3108—3114, 1947), в табл. 284 (стр. 251) целесообразно было бы включить данные по упругости пара 2-пентена, 1-пентина и циклопентадиена, в табл. 285 (стр. 275) — данные для этилциклопентана, а в табл. 286 (стр. 290) — данные для изобутана при высоких давлениях. Следовало бы в сводных таблицах привести значения давления пара углеводородов при $t = 25°$.

В гл. X не всегда дается достаточно полная характеристика экспериментальных работ, не указывается чистота и константы углеводородов, в ряде случаев не упомянута методика анализа равновесной смеси и точность результатов, полученных в оригинальных исследованиях; вызывает сожаление отсутствие таблицы наиболее надежных значений констант равновесия рассмотренных реакций при ровных значениях температур. В последнем разделе часто не приводится оценка точности значения энтропий, тепловых эффектов и свободных энергий.

Книга не свободна и от опечаток, что является особенно досадным в справочной литературе. Укажем на некоторые из них.

В табл. 10 (стр. 446) теплота сгорания газообразного н-пентана равна 845160 ± ± 140 (а не 846160 ± 140) кал/моль, теплота сгорания, 2, 2, 3, 3-тетраметилбутана относится не к жидкому, а к твердому углеводороду.

В табл. 13 (стр. 450) теплоту образования 2, 3-диметил-2-бутена следует исправить с 14910 ± 270 на 15910 ± 270 кал/моль. Теплоты сгорания жидкого этилбензола и газообразного о-ксилола (табл. 20, стр. 457) должны быть равны соответственно 1019103 ± 170 и 1091854 ± 240 кал/моль. В табл. 1 на стр. 472 должно быть не $-\Delta H°_{298,16}$, а $\Delta H°_{298,16}$ и теплоту образования этена надо исправить с —12493 на 12498. Теплота образования 1-гексена (табл. 1, стр. 474) равна —9960, а не —2960 кал/моль. Величины $\Delta S°_{298,16}$ для газообразного 3,3-диметилгексана и $\Delta Z_{298,16}$ газообразного 2-метил-3-этилпентана (табл. 1, стр. 477) должны быть равны соответственно — 133,23 и +4,970. В табл. 8 (стр. 489) цифровой материал дан в ккал/моль (а не в кал/моль), свободные энергии образования 3,3-диметилгексана и н-тридекана при 298,16° К должны быть равны соответственно 3,17 и 14,37 ккал/моль. В последней строчке этой таблицы пропущены значения Δ при 298, 16° К (2,048) 1000° К (19, 579); имеющиеся величины должны быть соответственно смещены вправо. При 600° К свободная энергия транс-3-гексена равна 52800, а 3-метил-1-пентана 59000 кал/моль (табл. 18, стр. 498). Свободные энергии п-ксилола и кумола при 600° К (табл. 58, стр. 535) должны быть исправлены соответственно на 56060 и 67290.

Однако все эти недостатки являются второстепенными. Оценивая справочник в целом, следует указать, что он содержит ценный материал и будет служить полезным пособием для разнообразных расчетов и широко использоваться в учебной, научно-исследовательской, проектной и производственной работе. Продолжение этого издания с охватом свойств как индивидуальных углеводородов, и их смесей, является весьма желательным и дало бы научным работникам, студентам и инженерам материал, необходимый в их практической работе. Так как вышедшие выпуски Справочника разошлись, то желательно его переиздание. При подготовке второго издания необходимо устранить отмеченные недостатки и, в частности, дать более систематическое и последовательное изложение материала.

Поступила
23.II.1953

---



## СОДЕРЖАНИЕ

| И. В. Гребенщиков | (Некролог) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 777
А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянова и Ю. Т. Стручков. О кристаллической структуре иода . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 780
К. Б. Яцимирский и А. А. Шутов. Константы неустойчивости иодидно-кадмиевых и свинцовых комплексных соединений . . . . . . . . 782
Б. А. Арбузов и З. З. Валеева. Вязкость и структура эфиров фталевых кислот . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 790
А. Ф. Капустинский, Б. М. Якушевский и С. И. Дракин. Теплоемкости ионов в водных растворах в связи с их электростатической характеристикой . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 793
К. Б. Яцимирский и В. В. Харитонов. К термохимии антранилатов . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 799
Б. П. Никольский. Теория стеклянного электрода. VI. О валентности анионов в стеклянной фазе . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 805
Н. А. Измайлов. О подсчетах выхода реакции на основании физико-химического анализа по криоскопическим данным в растворах . . . . . . 807
В. М. Кравченко и И. С. Пастухова. Тройные системы инден — изохинолин — нафталин и нафталин — изохинолин — бензол . . . . . 822
В. А. Шушунов и Ю. Н. Барышников. О кинетике реакций сплавов Na + Pb и K + Na + Pb с парами хлористого этила . . . . . . . . . 830
И. А. Мирцхулава. Зависимость коэффициента электропроводности и диэлектрической постоянной от частоты внешнего поля и от концентрации электролита. IV. (Случай симметрического электролита). . . . . . . . . 840
А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова. Адсорбция поверхностно-активных веществ и течение электрохимических реакций . . . . . . . . 851
А. А. Михайлова, И. М. Ратнер, А. А. Титов и К. В. Чибисов. Исследование механизма созревания фотографических эмульсий. II. О сопряженности между процессами изменения светочувствительности, роста вуали и образования серебра при созревании . . . . . . . 866
Р. М. Васенин. О возможности вычисления потенциалов нулевого заряда . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 878

### Дискуссия

Н. Н. Семенов. О некоторых вопросах теории цепных реакций . . . . . 889

### Письма в редакцию

В. К. Марков. Температура кипения и строение молекул органических веществ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 919
М. Х. Карапетьянц. Приближенный метод расчета некоторых свойств различных веществ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 934

### Библиография

В. А. Киреев, В. М. Татевский и М. Х. Карапетьянц. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. . . . . . 939

Т-04263 Подписано к печати 4/VII 1953 г. Печ. л. 14,04+1 вклейка
Уч.-изд. л. 17,6 Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 5 1/8. Зак. 1317. Тираж 3950 экз.
2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

18

Цена 15 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Контора «Академкнига»

*Имеется в продаже книга:*

Химия в изданиях Академии наук СССР. Вып. 2. 1931—1935. Составили О. П. Каменоградская и В. П. Алексеев. (Химическая литература СССР. Том I, вып. 2. Под редакцией В. П. Барзаковского и К. И. Шафрановского, с предисловием О. Е. Звягинцева). 1951. 245 стр., с илл. Ц. 15 р. 30 к. в пер.

В данном выпуске перечислено 1276 различных печатных работ по химии, помещенных в изданиях АН СССР за время 1931—1935 гг.

Книга продается в магазинах «Академкнига»:

Москва, ул. Горького, 6; Ленинград, Литейный проспект, 53-а; Свердловск, ул. Белинского, 71-в; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Горяиновский пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул. К. Маркса, 29.

Иногородним заказчикам книга высылается по почте наложенным платежом.

Заказы направлять в Контору «Академкнига», Москва, Б. Черкасский, 2, а также в ближайший из указанных магазинов.